

Waters 3465 電気化学検出器

概要およびメンテナンスガイド

一般情報

対象読者および目的

このガイドは Waters 製品を操作およびメンテナンスする、専門のトレーニングを受けた、資格を有する試験室担当者のみによる使用を目的としています。

著作権情報

© 2021 WATERS CORPORATION. 米国およびアイルランドにて印刷。著作権保有。発行者の文書による承諾なしでは、いかなる形でも本書の全部または一部を複製することはできません。

本書の内容は予告なしに変更される場合があります、また当社の責任を示すものではありません。内容に万一誤りがあった場合には、Waters Corporation および日本ウォーターズ（株）は責任を負いかねますのでご了承ください。本資料は、発行時点において完全で正確なものと確信しております。本書の使用に関連する、または使用から発生する偶発的または間接的な損害に対して、いかなる場合も当社は責任を負うものではありません。本書の最新版については、Waters のウェブサイト (www.waters.com) を参照してください。

商標リスト

Empower™ は Waters Corporation の商標です。

FlexCell™ は Antec Scientific の商標です。

HyREF™ は Antec Scientific の商標です。

ISAAC™ は Antec Scientific の商標です。

Microsoft® は、米国および/またはその他の国における Microsoft Corporation の登録商標です。

SenCell™ Antec Scientific の商標です。

「THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.」™ は Waters Corporation の商標です。

UPLC™ は Waters Corporation の商標です。

Waters™ は Waters Corporation の商標です。

Waters Quality Parts™ は Waters Corporation の商標です。

Windows® は、米国および/またはその他の国における Microsoft Corporation の登録商標です。

その他すべての商標はそれぞれの所有者に帰属します。

お客様のご意見について

本書の誤りや、本書の改善に関するその他のご意見は、Waters カスタマーエクスペリエンスおよび知識管理組織にお知らせください。お客様がこのドキュメントに対するご要望をより良く理解し、今後もこのドキュメントの正確さと使いやすさを向上していくことができるように、ご協力をお願いいたします。

お客様より頂いたご意見は、真摯に検討させていただきます。担当窓口は tech_comm@waters.com です。

Waters へのお問い合わせ

Waters 製品へのご要望、技術的な問い合わせ、輸送、取り外し、および廃棄に関する質問は、Waters までお寄せください。インターネット、電話、ファックスまたは手紙でお問い合わせください。

問い合わせ先	情報
www.waters.com	世界各国の Waters へのお問い合わせについては、Waters の Web サイトをご覧ください。
iRequest	使用する Waters 装置およびソフトウェアについて、テクニカルサポートを依頼します。iRequest は無料でご利用いただける安全な Web サービスで、Waters 装置とソフトウェアのサポートとサービスを依頼することや、訪問サービスを予約することができます。 注: 認定販売代理店が管理している地域では、iRequest を使用できない場合があります。詳細については、最寄りの販売代理店までお問い合わせください。
電話およびファックス番号	電話：フリーダイヤル 0120-800-299。 ファックス：東京 03-3471-7118、大阪 06-6300-1734
郵送	日本ウォーターズ株式会社 グローバルサービス 〒140-0001 東京都品川区北品川 1 丁目 3 番 12 号 第 5 小池ビル

使用目的

3465 電気化学検出器 (ECD) は、液体サンプル中の適切な分析種の電気化学的検出と定量のために、超高速液体クロマトグラフィー (UPLC) と組み合わせられて使用されます。この装置は、次の分野のさまざまな電気活性分析種のクロマトグラフィー分析に使用できます。

- 生化学分析
- 食品分析
- 環境分析

注: 研究用途専用です。臨床用途も示されていますが、本装置は IVD の規制または基準に準拠するためのメーカーによる試験を受けていません。

電気化学検出器の操作には、腐食性の液体や可燃性の液体など、危険物質を使用することがあります。次の専門知識・経験を持ったユーザーのみが、装置を操作することができます。

- 化学ラボテクニシヤンの学位または同等の職業訓練。
- 液体クロマトグラフィーと装置についての基本知識。
- 製造メーカーまたは製造メーカーが認可した企業が実施するシステムの設置への参加、およびシステムとクロマトグラフィーソフトウェアについての適切なトレーニング。
- 有毒化学物質および腐食性化学物質の安全な取り扱いに関する知識と経験、ラボで規定された防火対策についての知識。

安全な慣行についての情報は、装置に付属しています。装置やアクセサリーを使用する前に、これらの安全に関する情報をよくお読みください。

EMC に関する注意事項

FCC 放射線放出に関する通知

規制機関から明確な承認を受けずに変更や改造を行うと、本装置のユーザーとしての承認が無効になる可能性があります。このデバイスは、FCC 規則の Part 15 に準拠しています。このデバイスの動作は、次の 2 つの条件の対象となります：(1) このデバイスが有害な干渉の原因とならないこと、および (2) このデバイスが、望ましくない動作の原因となる干渉を含め、いかなる干渉も許容すること。

カナダ - スペクトル管理エミッション通知

このクラス B デジタル装置は Canadian ICES-001 に準拠しています。

Cet appareil numérique de la classe B est conforme à la norme NMB-001.

ISM 分類 : ISM グループ 1 クラス B

この分類は、CISPR 11、工業・科学・医療用 (ISM) 機器の要件に従って指定されています。

グループ 1 の製品は、意図的に生成および/または使用される、装置の内部機能に必要な導電結合無線周波エネルギーに適合しています。

クラス B の製品は、商業用および家庭用の両方に適しており、低電圧の電源供給ネットワークに直接接続することができます。

本装置は、IEC/EN 61326: Electrical equipment for the measurement, control, and laboratory use - EMC requirements の関連する部分に記載されている放射および電磁波耐性の要件に適合しています。

EMC エミッション

本装置を、強力な電磁放射源（例えば、遮蔽されていない意図的な無線周波発生源）に近接して使用しないでください。電磁放射は、装置の適切な動作を妨げることがあります。

法的製造者





	Waters Corporation 34 Maple Street Milford, MA 01757 USA
---	---

安全に関する注意事項

Waters の装置およびデバイスで使用する試薬およびサンプルの中には、化学的、生物学的、または放射線学的な危険性（またはこれらの組み合わせ）を引き起こすものがあります。使用するすべての物質に対して、潜在する有害な影響を把握していただく必要があります。必ず優良試験所基準 (GLP) に従い、所属する組織の標準操作手順書ならびに地域の安全要件を参照してください。

適用される記号

以下の記号は、デバイス、システム、梱包に表示される場合があります。

記号	定義
	メーカー
	製造日
	製造された製品が該当するすべての欧州共同体指令に準拠していることを正式に認めます
	UK 適合性評価済みマークによって、製造された製品が英国国内で販売される製品に適用される要件に準拠していることが確認されます

記号	定義
	オーストラリアの EMC に準拠しています
	製造された製品が、該当するすべての米国およびカナダの安全要求事項に準拠していることを公式に表明します
	製造された製品が、該当するすべての米国およびカナダの安全要求事項に準拠していることを公式に表明します
	環境保護使用期限（中国 RoHS）：製品または製品中の成分が、環境中に漏出または分解されて放出されるおそれが生じるまでの、製造日からの年数を示します
	使用方法を参照してください
	交流
	この記号が付いている電気装置および電子装置には有害物質が含まれていることがあり、一般廃棄物として廃棄してはなりません 廃電気・電子製品に関する欧州連合の指令 (WEEE) 2012/19/EU に準拠するための正しい廃棄とリサイクル手順については、Waters Corporation にお問い合わせください
	屋内専用
	押さないでください
	LC システムに接続しないでください
	部品上に載せることのできる最大重量を示します（例えば、10 kg）
	シリアル番号

記号	定義
REF	パーツ番号、カタログ番号

安全上の危険性の記号に関する通知



記号は危険の可能性を示します。危険性に関する重要な情報、および危険性を防止および管理するための適切な手段については、文書を参照してください。

電源の安全性に関する通知

電源コードの接続を外しにくい位置に、装置を置かないでください。

装置の誤使用に関する通知

メーカーの指示していない方法で装置を使用した場合は、装置が提供する保護が損なわれることがあります。

デバイスに固有の注意事項

作業環境と安全性



本装置の使用目的は、GLP 認可環境で UPLC または HPLC システムと組み合わせて液体サンプル中の電気活性物質を検出することです。このシステムを使用するオペレーターは、経験、適切なトレーニング、GLP 規則に対する幅広い理解が必要です。危険な状況を避けるため、本システムの目的外使用はしないでください。

システム操作



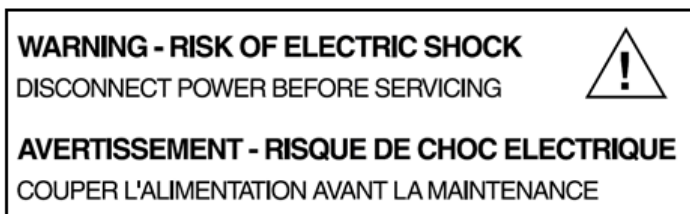
最適な性能を確保するために、Waters は検出器の定期的な点検とメンテナンスの実施を推奨しています。そのための予防的メンテナンス契約もご利用いただけます。詳しくは最寄りの販売店またはお近くの営業所にお問い合わせください。

電気的な安全性

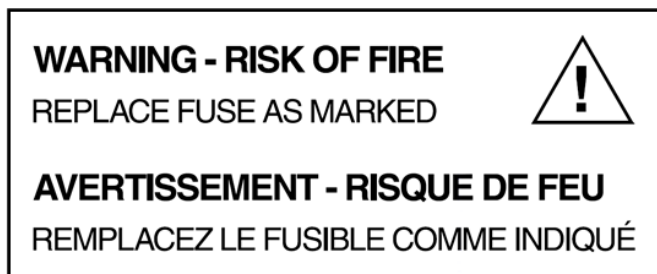
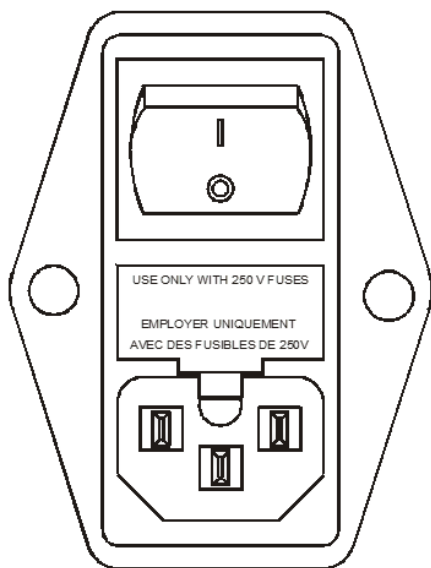


警告: 感電防止のため、デバイスから保護パネルを外さないでください。保護パネル内のコンポーネントをユーザーが保守することはできません。

装置の保護パネルを取り外すと、危険な電圧に晒される可能性があります。分解前に、装置をすべての電源から切断してください。



トレーニングを受けていない人は、装置を開けてはなりません。装置を開けることができるのは、認定されたサービスエンジニアだけです。不具合が発見されたら直ちに、電源コードの劣化した絶縁体を交換または修理してください。実際の電源電圧が、装置が接続されている電圧と同じであることを確認してください。電源コードが正しい電源電圧（接地された AC 電源、線間電圧 100 – 240 VAC）に接続されていることを確認します。アースソケットを介して装置を保護接地に接続します。3465 ECD は、蓄積した静電気による損傷を防ぐために、適切に保護接地された装置および電源でのみ使用してください。電源は最小の電力過渡と変動を示すことが必要です。必要があれば、フィルター付きの主電源ソケットに接続します。



V ~ 100-240V FUSE RATING

50/60Hz 

260VA 2.5 AT / 250V

ヒューズが切れたら、背面パネルおよびアクセサリとスペアパーツのリストに記載の適切な種類および定格のヒューズに交換します。ヒューズホルダーは主電源コネクタに内蔵されています。装置が異なる種類のヒューズで動作することがないようにしてください。これは火災の原因になります。

注: 他の装置との接続には、メーカーが提供する I/O ケーブルのみを使用してください。

シールドをコモンに確実に接続します。製造メーカーは、関連する安全基準を満たしていないデバイスに本装置を接続したり、安全基準を満たしていないケーブルを使用することによって生じた直接的または間接的な損傷について責任を負いません。検出器は平らで、滑らかな表面の上に置いてください。検出器の底部および下部背面パネルにある通気孔を塞がないでください。これらの孔を塞ぐと、電源装置の冷却機能が損なわれることがあります。

溶媒



使用する溶媒は可燃性、有毒、腐食性がある可能性があります。傷害事故防止のため：

- 装置の近くで火を使わないこと。
- 火花を放出する、または放出する可能性のある他の装置と同じ部屋の中にシステムを設置しないでください。
- 装置の近くに保護具を用意します。
- 溶媒が目に入ったり、皮膚に付いたりしたときは、直ちに洗い流してください。
- 洗眼器や安全シャワーなどを、システムのできるだけ近くに設置してください。
- 溶媒を使用するときは、適切な目および皮膚保護具を使用してください。
- サンプル容器（バイアル）は密閉し、溶媒蒸気に関連するリスクを最小化します。

本装置で使用する化学物質の組み合わせによっては、追加の安全要件や保護が必要になることがあります。化学物質に関連する危険を理解し、適切な安全保護対策を取ってください。

生物学的危険性



体液を分析する際は、すべての可能な対策を講じ、すべての検体を感染性があるものとして扱う必要があります。生物学的危険物質、有毒物質、または腐食性物質の取り扱いによる事故を防ぎ、汚染されていない表面に汚染が広がることを防止するため、3465 ECD で操作を実行する際は、必ず清浄で耐薬品性のあるパウダーフリーの手袋を着用してください。

換気に関する危険性



警告：本システムを使用する際は、有毒物質や生物学的有害物質による人体の汚染を防ぐため、該当する安全注意事項に従って、試験室の換気および空気の入替えを十分に行ってください。

廃液処理



LC チューブと接続の間のリークを定期的に点検してください。オープンコンパートメントの廃液を閉じたり、塞いだりしないでください。可燃性または毒性のある溶媒を溜めないでください。規制に従い、承認されている廃棄物処理プログラムを遵守してください。可燃性または毒性のある溶媒を、公共下水道に廃棄しないでください。

安全な廃棄

廃棄物の適切な取り扱いについてのご質問およびご意見は、recycling@waters.com にご連絡ください。

Waters 装置製品を廃棄する際には、以下に示した、該当する要件およびベストプラクティスに準拠します。

- 装置で、有害なサンプルまたは溶媒の流路をフラッシュ洗浄する際には、適切な手順に従います。
- Waters 装置は、欧州連合の廃電気・電子製品に関する欧州連合の指令 (WEEE) および特定有害物質の使用制限 (RoHS) 指令に準拠しています。これらの指令に基づき、装置を一般ごみに廃棄しないでください。その他の管轄圏においても、同様の「e 廃棄」法が適用されます。いかなる場合にも、使用期限を過ぎた装置は、認定を受けた電子製品のリサイクル業者による処理を行うようにしてください。
- 一部の Waters 製品には、バッテリー、水銀を含むランプ、その他装置の使用期間中に交換する可能性のある部品が含まれています。このような素材の処分および安全な廃棄を取り扱う、地域の法規に基づいて、処理してください。

アプリケーション：品質管理

通常よりも低い濃度、通常濃度、および通常よりも高い濃度の化合物を代表する 3 つの品質管理 (QC) サンプルを定期的に分析してください。サンプルトレイが同じまたは非常に似ている場合は、QC サンプルのトレイ内の位置を変えます。QC サンプル結果が許容範囲内であることを確認し、日間または分析間の精度を評価してください。QC サンプルが範囲外のときに収集されたデータは、無効となる場合があります。装置が適切に機能していることが確認できるまで、このデータをレポートしないでください。

装置の誤使用に関する通知

メーカーの指示していない方法で装置を使用した場合は、装置が提供する保護が損なわれることがあります。

安全上の注意

注意勧告および通知の総合一覧については、本書の付録「安全上の注意」を参照してください。

目次

一般情報	ii
対象読者および目的.....	ii
著作権情報.....	ii
商標リスト.....	ii
お客様のご意見について.....	iii
Waters へのお問い合わせ.....	iii
使用目的.....	iii
EMC に関する注意事項.....	iv
FCC 放射線放出に関する通知.....	iv
カナダ - スペクトル管理エミッション通知.....	iv
ISM 分類 : ISM グループ 1 クラス B.....	iv
EMC エミッション.....	v
法的製造者.....	v
安全に関する注意事項.....	v
適用される記号.....	v
安全上の危険性の記号に関する通知.....	vii
電源の安全性に関する通知.....	vii
装置の誤使用に関する通知.....	vii
デバイスに固有の注意事項.....	vii
安全上の注意.....	x
1 はじめに	18
1.1 装置の製品概要.....	19
2 インストール	23
2.1 ストレージ要件.....	23
2.2 設置環境の要件.....	23
2.2.1 取り込みコンピューター.....	23
2.2.2 ラボ要件.....	24

2.2.3 電力および電源要件.....	25
2.2.4 化学薬品.....	25
2.3 開梱.....	26
2.4 主電源接続.....	27
2.5 Ethernet ケーブルの接続.....	27
2.6 ソフトウェア.....	29
2.6.1 Dialogue Elite.....	29
2.7 流路系の接続.....	30
2.7.1 チューブのコネクター.....	31
2.7.2 移動相.....	32
2.7.3 設置と起動.....	33
3 メンテナンスとシャットダウン.....	37
3.1 メンテナンス.....	37
3.1.1 リークの定期点検.....	37
3.1.2 オープン温度の定期点検.....	37
3.1.3 フローセル.....	37
3.1.4 クリーニング.....	38
3.1.5 ヒューズ交換.....	38
3.2 システムのシャットダウン.....	38
4 検出器コントローラー.....	40
4.1 はじめに.....	40
4.2 3465 検出器画面の概要.....	42
4.3 パラメーター.....	44
5 検出とパラメーター.....	50
5.1 はじめに.....	50
5.2 3 電極構成.....	50
5.3 内部組織.....	51
5.4 デュアルフローセル制御（オプション）.....	51

5.4.1 直列モード検出.....	51
5.4.2 デュアルセルメニューのナビゲーション.....	52
5.5 パラメーター.....	52
5.5.1 範囲.....	53
5.5.2 オフセット.....	54
5.5.3 極性.....	54
5.6 フィルター.....	54
5.6.1 DC モード.....	55
5.6.2 パルスモード.....	55
5.6.3 パルス 2 モード (リモートコントロールでのみ利用可能)	55
5.7 オートゼロ.....	55
6 測定モード.....	57
6.1 DC モード.....	57
6.2 パルスモード.....	58
6.3 パルスモード 2.....	59
6.4 スキャンモード.....	60
7 ノイズ抑制 - ADF.....	62
7.1 はじめに.....	62
7.2 周波数.....	62
7.2.1 シグナル周波数とノイズ.....	63
7.2.2 ローパスノイズフィルター.....	65
7.2.3 振幅応答プロット.....	66
7.3 クロマトグラフィーに ADF を適用する.....	67
8 パルスアンペロメトリー検出 (PAD).....	70
8.1 はじめに.....	70
8.1.1 パルスモードと DC モードの比較.....	70
8.1.2 高 pH 移動相.....	71
8.1.3 パルス設定.....	71
8.1.4 波形の最適化.....	72
8.1.5 出力周波数.....	72

8.1.6 作用電極の材料.....	73
8.1.7 参考文献.....	73
9 作動電位の最適化.....	74
9.1 はじめに.....	74
9.2 電気化学反応.....	74
9.3 流体力学およびスキャンボルタモグラム.....	75
9.3.1 流体力学ボルタモグラム.....	75
9.3.2 スキャンボルタモグラム.....	75
9.4 ボルタモグラムを使用した最適化.....	76
9.5 流体力学ボルタモグラムの構築.....	77
10 3465 検出器の仕様.....	79
10.1 環境、寸法、重量、電源要件.....	79
10.2 3465 全般.....	79
10.3 3465 DC モード.....	80
10.4 3465 パルスモード.....	81
10.5 3465 パルスモード 2.....	81
10.6 3465 スキャンモード.....	81
11 背面パネル I/O.....	83
11.1 USB B コネクター.....	83
11.2 LAN コネクター.....	84
11.3 デジタル I/O コネクター.....	84
11.3.1 TTL 入力および出力.....	84
11.3.2 リレー.....	84
11.3.3 Aux.....	85
11.3.4 オーバーロード.....	85
11.3.5 セルオン、セルオフ.....	86
11.3.6 オートゼロ.....	86
11.3.7 3465 開始.....	86

11.4 シャーシ接地用スタッド.....	87
12 トラブルシューティング.....	89
12.1 装置エラー.....	89
12.1.1 電流補正後の不規則なセル電流値またはオフセット.....	91
12.2 分析のトラブルシューティング.....	91
12.3 ダミーセルテスト.....	91
12.3.1 外部ダミーセル.....	91
12.3.2 内部ダミーセル.....	92
12.4 送液停止テスト.....	93
12.4.1 分析の問題に対して考えられる解決策.....	95
13 検出器のアクセサリ.....	98
13.1 検出器アクセサリキット.....	98
13.2 オプションの AD コンバーターケーブル.....	98
14 FlexCell.....	100
14.1 FlexCell.....	100
14.1.1 はじめに.....	100
14.1.2 3 電極構成.....	100
14.1.3 要件と制限.....	101
14.1.4 作用電極.....	102
14.1.5 参照電極.....	103
14.2 一般的な注意事項.....	107
14.3 インストール.....	107
14.3.1 FlexCell を LC システムに接続する.....	108
14.4 メンテナンス.....	109
14.4.1 フローセルの分解.....	109
14.4.2 作用電極の洗浄.....	111
14.4.3 作用電極の研磨.....	111
14.4.4 金属作用電極の平滑化.....	111
14.4.5 HyREF および ISAAC 参照電極.....	112
14.4.6 塩橋 Ag/AgCl 参照電極.....	112

14.4.7 塩橋 Ag/AgCl 参照電極チェック.....	113
14.4.8 塩橋 Ag/AgCl 参照電極の再充填.....	113
14.4.9 塩橋 Ag/AgCl 参照電極の再取り付け.....	114
14.4.10 フローセルの組み立て.....	115
14.5 仕様.....	116
14.6 部品リスト.....	117
15 SenCell.....	119
15.1 電気化学フローセル.....	119
15.1.1 はじめに.....	119
15.1.2 3 電極構成.....	119
15.1.3 作用電極.....	120
15.1.4 検出限界.....	121
15.1.5 セルの動作容量の調整.....	122
15.2 参照電極.....	126
15.2.1 ISAAC 参照電極.....	126
15.2.2 塩橋 Ag/AgCl 参照電極.....	128
15.2.3 HyREF 参照電極.....	129
15.3 インストール.....	129
15.3.1 はじめに.....	129
15.3.2 SenCell 動作容量の調整.....	130
15.3.3 LC システムへのインストール.....	131
15.3.4 SenCell の取り付け.....	131
15.4 メンテナンス.....	135
15.4.1 セルの組み立て/分解.....	135
15.4.2 HyREF.....	137
15.4.3 ISAAC.....	137
15.4.4 Ag/AgCl 塩橋.....	139
15.4.5 作用電極.....	141
15.5 仕様.....	143
15.6 部品リスト.....	144
16 VT-03 フローセル.....	145
16.1 FlexCell.....	145

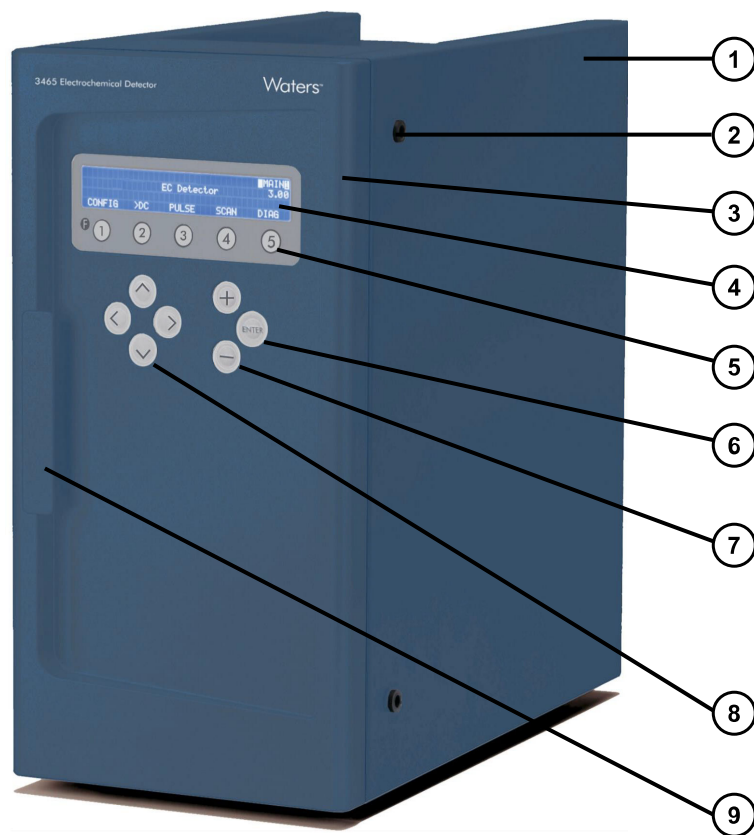
16.1.1 はじめに.....	145
16.1.2 3 電極構成.....	147
16.1.3 作用電極.....	148
16.1.4 検出限界.....	148
16.1.5 作用電極の直径.....	150
16.1.6 スペースの厚み.....	151
16.2 参照電極.....	152
16.2.1 ISAAC 参照電極.....	152
16.2.2 塩橋 Ag/AgCl 参照電極.....	156
16.2.3 HyREF 参照電極.....	156
16.3 インストール.....	157
16.3.1 HyREF または ISAAC を使用した VT-03 フローセル.....	157
16.3.2 塩橋 REF を使用した VT-03 フローセル.....	158
16.3.3 VT-03 マイクロフローセル.....	161
16.4 メンテナンス.....	168
16.4.1 HyREF.....	168
16.4.2 ISAAC.....	168
16.4.3 Ag/AgCl 塩橋.....	169
16.4.4 作用電極.....	172
A 安全上の注意.....	174
A.1 警告記号.....	174
A.1.1 特定の警告.....	175
A.2 注意.....	176
A.3 「ボトル配置禁止」記号.....	176
A.4 必要な保護.....	177
A.5 Waters のすべての装置およびデバイスに適用される警告.....	177
A.6 ヒューズ交換に関する警告.....	181
A.7 電気記号.....	183
A.8 取り扱い関連の記号.....	183

1 はじめに

3465 検出器をご購入いただき、ありがとうございます。この検出器を使用すると、電気化学検出器を使用して、すべての LC/UPLC アプリケーションを実行できます。3465 検出器には、非常に安定なファラデーシールドされたオープンコンパートメントが搭載されており、カラムとフローセルがこれに格納されます。フローセルは非常に高難度の電気化学分析のために優れた S/N 比を提供します。3465 検出器には、DC、SCAN、PULSE の 3 つの動作測定モードがあります。いくつかの特定アプリケーション用に、3465 検出器は最大 2 つのフローセルをサポートできます（オプション）。

1.1 装置の製品概要

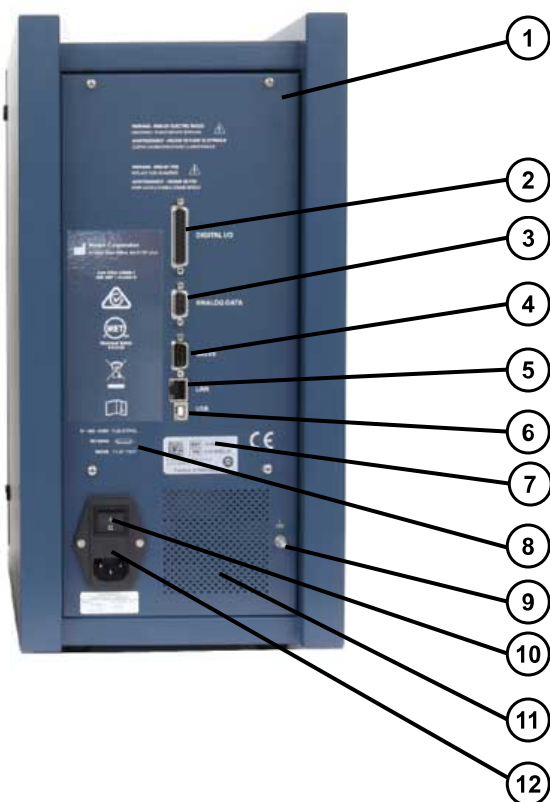
図 1-1: 3465 検出器 - 前面



- ① 装置ハウジング
- ② LC チューブインレット/アウトレット
- ③ 装置ドアパネル
- ④ 4 × 40 Ch LCD ディスプレイ
- ⑤ ファンクションキー
- ⑥ <Enter> キー

- ⑦ 「+」と「-」値キー
- ⑧ カーソルキー
- ⑨ ドアハンドル（ドア開閉用）

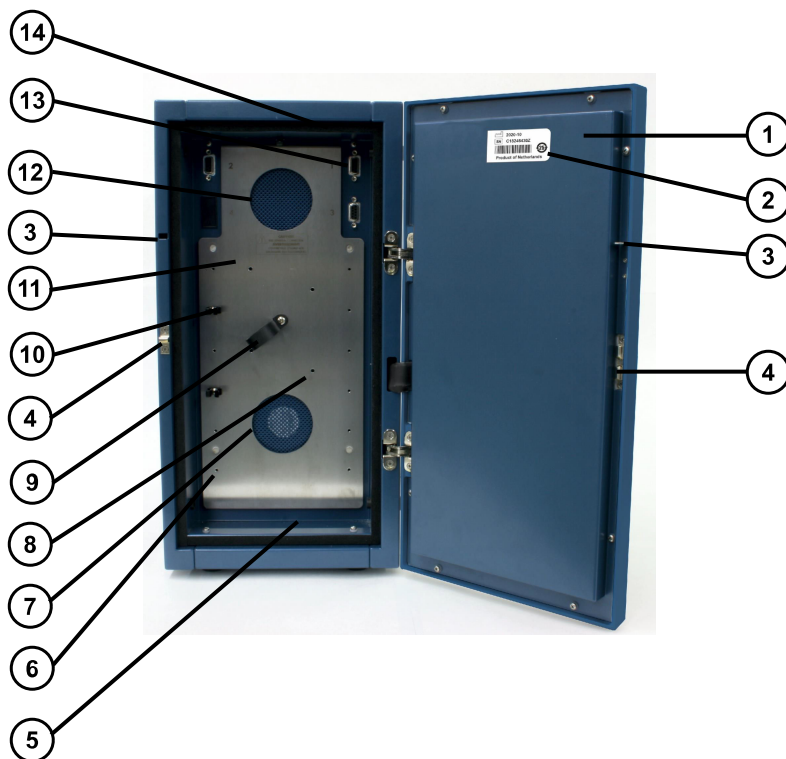
図 1-2: 3465 検出器 - 裏面



- ① 装置の背面パネル
- ② デジタル I/O コネクター（25 ピンサブ D メス）
- ③ アナログデータ（9 ピンサブ D メス）
- ④ バルブコネクター（9 ピンサブ D オス）
- ⑤ LAN コネクター（RJ45 ジャック）
- ⑥ USB コネクター（USB B）
- ⑦ タイプラベル（PN、SN、など）

- ⑧ ヒューズと電力定格
- ⑨ 接地端子
- ⑩ メインスイッチ/インレット
- ⑪ 通気孔
- ⑫ ヒューズコンパートメント

図 1-3: 3465 検出器 - オープンコンパートメント



- ① ドアパネル、背面
- ② タイプラベル
- ③ ドアセンサー
- ④ ドアロック
- ⑤ ドレイン
- ⑥ 取り付け穴 (カラムクランプ)

- ⑦ 下部ファンヒーター（排気）
- ⑧ 取り付け穴（セルクランプ）
- ⑨ フローセルクランプ
- ⑩ カラムクランプ
- ⑪ 取り付けプレート
- ⑫ 上部ファンヒーター（吸気）
- ⑬ セルコネクター（9ピンサブD）
- ⑭ セルキャビネット

2 インストール

2.1 ストレージ要件

3465 検出器は、以下の寸法の箱 1 個に梱包されて配送されます。

パラメーター	必要条件
高さ	44.0 cm (17.3 インチ)
幅	22.0 cm (8.7 インチ)
奥行き	43.0 cm (16.9 インチ)

以下の保管条件で、梱包された装置を保管するための十分なスペースがあることを確認してください。

パラメーター	必要条件
保管温度範囲	-25 °C ~ 50 °C (-14 °F ~ 122 °F)
保管湿度範囲	20% ~ 80% (結露なし)

2.2 設置環境の要件

注: 本ドキュメントでは詳述しませんが、設置場所は電気・機械の設置、建物の安全性、危険物質や化学物質の使用と廃棄についての適用される地域の法律および規制に準拠する必要があります。

装置を現場で正常に設置するためには、パーソナルコンピューター、試験室、電力および電源、化学物質の要件を事前に完了しておいてください。

2.2.1 取り込みコンピューター

装置の制御に使用されるコンピューターには次の仕様が必要です。

- 空きの LAN ポート (オンボード、PCI、PCI Express、または PCI-X)
- 空きの USB ポート (FW アップデートに必要)
- Windows 10

ソフトウェアパッケージと要件の詳細については、Waters の Web サイト (www.waters.com) をご覧ください。

注: ソフトウェアのインストールには、管理者アクセス権限を持つコンピューターが必要です。PC とその USB ポートがサードパーティソフトウェアを受け入れることを許可されている/可能であることを確認します。インストール時の不要な遅延を避けるために、事前に IT 部門と十分に打ち合わせを行い、権限を付与してもらってください。



注意: システムの中断のない操作のために、Waters では次をオフ/無効化することをお勧めします。

- スクリーンセーバー
- (USB、LAN) 休止モード
- 自動ハードディスクシャットダウン (省電力)
- 自動 Windows 更新
- ウイルススキャナーによるフルスキャン。(お使いのウイルス対策ソフトウェアで、関連するデータストレージディレクトリーのオプション **Check Files at Change** (変更時にファイルを確認する) をオフにします)。

コンピューターは 3465 検出器の近く (2.5 m 以内) に配置してください。

2.2.2 ラボ要件

お使いの装置は、産業環境または商業環境での屋内使用専用です (EN55011 グループ 1 クラス B ISM 装置)。これは設置カテゴリ II、汚染度 2、装置クラス I に適しています。

表 2-1: 表 2-1 : 使用環境仕様

パラメーター	必要条件
動作時の温度範囲	10 °C ~ 35 °C (50 °F ~ 104 °F)
最大高度	2000 m
動作時の湿度範囲	20% ~ 80% (結露なし)



注意: 最適な分析性能のために、ラボの周囲温度を 20 ~ 25 °C、かつ一日を通して ± 2 °C 以内で一定に保つことを推奨します。



注意: セルキャビネットの最適な温度安定性のために、オープン温度を周囲温度よりも最低 7 °C 高く設定する必要があります。

注: システムを冷暖房配管の隣に置いたり、装置を直射日光や空気吹出口 (AC システムまたは開いている窓) に曝したりしないこと。

装置が設置される実験台の要件 :

- 安定、清浄、平ら、滑らかな表面。
- 少なくとも検出器の重量を保持するのに十分な機械的強度。3465 検出器の重量 (セルなし) は 14.4 kg (31.7 lbs) です。フローセル、周辺機器、カラム、バルブを装備した完全な検出器の重量は 20 kg 以上になることがあります。
- 3465 検出器の寸法 : 奥行き 44.0 cm (17.3 インチ)、幅 22.0 cm (8.7 インチ)、高さ 43.0 cm (16.9 インチ)。通気孔の閉塞を防ぎ、十分な熱放散を可能にするため、すべての側面はスペースを空けるようにしてください。背面は最低 15 cm 空けるようにしてください。片側の隣に別の装置がある場合には、最低 5 cm 空けるようにしてください。両隣に装置がある場合には、最低 10 cm 空けるようにしてください。

2.2.3 電力および電源要件

お客様には、ラボで適切な電源と電源コンセントを提供する責任があります。

1. ラボでの電源と備品の設置は、すべての地域の規制と安全基準に準拠する必要があります。
2. 電源は最小の電力過渡と変動を示すことが必要です。AC 主電源電圧は、公称電圧から +/- 10% 以上変動してはなりません。主電源電圧が不安定な場合（公称電圧の 10% を超える）、無停電電源装置 (UPS) を使用してください。主電源には、正しく取り付けされた保護接地線が含まれている必要があります。



注意: 過渡電圧（電圧スパイクや電力サージ）から保護するために、電力サージプロテクターを介して装置を接続することを推奨します。

3. 3465 検出器には定格 100–240 V AC および 50/60 Hz のユニバーサル AC/DC スイッチモード電源アダプターが付属しています。すべての検出器は、次の地域向けの 2 種類の電源コードセットが付属しています。

- EUR（CEE7/7 プラグから IEC60320 C13 プラグへ）
- US（NEMA 5-15 プラグから IEC60320 C13 プラグへ）



注意: 他の主電源プラグ/ソケットを使用する地域（例えばイギリス、スイス、ブラジルなど）では、設置時に適切な電源コードを用意し、これらの電源ケーブルが適切に接地され、お客様が居住する国に適用される安全基準を満たすことを確認してください。質問がある場合は、最寄りの販売店にお問い合わせください。

4. 3465 検出器の最大消費電力は 200 W 未満です。
5. 付属の電源ケーブルを使用して、検出器を 100~240 V AC の線間電圧（上のセクションで指定済み）の接地された AC 壁コンセントに接続します。装置はソケットを介して保護接地に接続してください。検出器は主電源接続に簡単に手が届くように配置し、電源ケーブルを抜いて主電源を切断できるようにしてください。



警告: デバイスの接続には、メーカー提供のケーブルのみを使用してください。シールドを共用接地に確実に接続します。製造メーカーは、関連する安全基準を満たしていないケーブルを使ってデバイスに本装置を接続することで生じた直接的または間接的な損傷について責任を負いません。

2.2.4 化学薬品

移動相およびフラッシュ/保存溶液は電気化学セルの作用電極と直接接触しているため、クリーンなものを使用する必要があります。水を含め、高純度化学物質が必須です。すべての化学物質は、電気化学的にクリーンであることが必要で、HPLC グレード以上が必要です。移動相の調製に使用する水については、抵抗率 18 Mohm*cm 以上で、低 TOC レベル（10 ppb 未満）の高純度脱イオン水を供給できる浄水器の使用を推奨します。

2.3 開梱

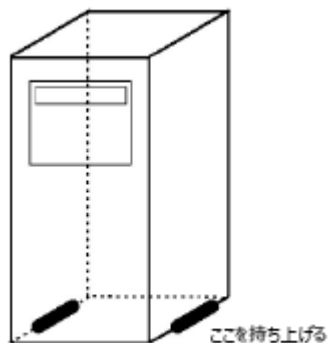
輸送箱が届いたら、損傷がないか確認します。損傷があった場合は、すぐに運送会社に連絡してください。そうしない場合、補償が受けられなくなることがあります。輸送箱は捨てずに保管してください。この箱は輸送中の最適な保護のために設計されており、再び必要になることがあります。システムを慎重に開梱し、問題や損傷がないことを調べます。損傷やチェックリスト項目に不足があれば、サプライヤーに連絡してください。できる限り高い要求に応えるため、この検出器は出荷前に完全に点検およびテストされています。すべてのテスト結果が含まれています。

以下のチェックリストを参照してください。

1. 注文したとおりのものが届きました。
2. 配達による損傷はありません。
3. スタートアップキットリストのすべての項目が含まれています。
4. 以下の性能証明書が同梱されています。
 - a. 検出器
 - b. フローセル¹
5. ユーザーマニュアルへの Web リンクについては、スタートアップキットリストを参照してください。

検出器を開梱するには、両手で箱から装置を持ち上げます。前面ドアを持って検出器を持ち上げないでください。装置の両側を持って持ち上げてください。

図 2-1: 3465 検出器の持ち上げ手順



装置の底部を両手で抱え、検出器を持ち上げ、操作場所まで運びます。装置は、環境要件を満たす場所に設置してください。

¹¹ フローセルは 3465 検出器に付属しません。別途注文する必要があります。

図 2-2: 3465 検出器の通気孔の場所（背面）



検出器 LCD 画面から保護テープを剥がします。設置場所で最低 30 分間、装置が周囲温度に馴染むまで放置します。

- ❗ **注意:** 装置を低温（10 °C 以下）で保管し、すぐに電源を入ると、オープンが動作しないことがあります。これは仕様です（10 °C 以下の温度では、内蔵されたソフトウェアでヒーターがオフになります）。オープンのスイッチをオンにする前に、検出器（電子機器）を少し長めにウォームアップして、周囲温度に達するのを待ちます。
- ❗ **注意:** 検出器は屋内使用専用です。検出器は安定した、平らな、なめらかな表面に（装置の脚の上に）直立の状態に配置します。装置は埃や振動の多い場所の近くに配置しないでください。装置の加熱能力に影響することがあるため、装置は熱源の近くや直射日光の当たる場所に置かないでください。検出器は主電源接続に簡単に手が届くように配置し、電源ケーブルを抜いて切断できるようにしてください。装置の背面および底部にある通気孔を塞がないでください。孔を塞ぐと、電源装置の冷却機能が損なわれることがあります。

検出器の上に重量物/装置を載せないでください。検出器の横に物体を置くことができます。ただし、これらの物体が検出器から 5 cm 離れていること（検出器の片側に配置する場合）、または検出器から 10 cm 離れていること（検出器の両側に配置する場合）を確認してください。

2.4 主電源接続

装置の背面にあるヒューズと電圧範囲が、使用する電源コンセントに適合していることを確認します。



警告: 電源と保護接地：システムは正しく取り付けられた保護接地線を使用して、適切な主電源に接続する必要があります。適切に保護接地線が接続されていない状態でシステムを絶対に使用しないでください。

手順で具体的に指示されるまで、装置電源はオフのままにしてください。

2.5 Ethernet ケーブルの接続

Waters 装置は、専用のローカルエリアネットワーク (LAN) を介して取り込みコンピューターと通信します。取り込みコンピューターでは、装置用のネットワークカードで装置と通信します。

コンピューターから Waters の装置をコントロールするには、Waters の装置コントロールソフトウェア (ICS) ドライバーを取り込みコンピューターにインストールする必要があります (詳細については、装置コントロールソフトウェアに付属のソフトウェアインストール方法を参照してください)。LAN を介して通信するには、コンピューターに空いている (PCI、PCI Express、または PCI-X の) LAN ポートが必要です。

3465 検出器の IP アドレス 192.168.0.65 とサブネットマスク 255.255.255.0 は固定です。ゲートウェイと DNS は入力されていません。

装置には特別な LAN (UTP) クロスケーブル (Waters PN: 700013076) が付属しています。これは 3465 検出器スタートアップキットの一部であり、シングルフローセル装置の場合は部品番号 200000485、デュアルフローセル装置の場合は 200000492 (Waters PN 200000492) です。

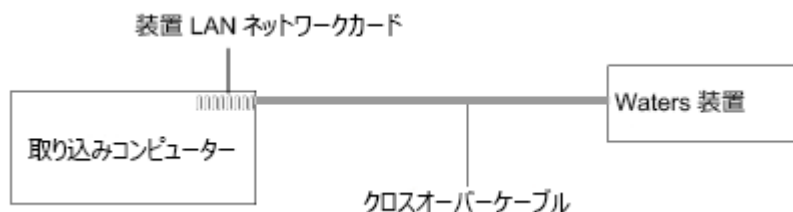
! **注意:** 安定したエラーのない通信のためには、メーカー提供の LAN ケーブルのみを使用して 3465 検出器を LAN に接続します。小規模な専用ローカルエリアネットワーク (装置 LAN) を作成して、3465 検出器を PC に接続します。3465 検出器を会社の LAN 経由で接続しないでください。必要があれば、異なる (一意的な) IP アドレス範囲を持つ 2 番目のネットワークアダプターを適用できます。

次のセクションではクロス UTP ケーブルを使用して装置を PC に接続する手順を説明します。

次の手順を実行して、装置の LAN ネットワークカードの IP アドレスを設定します。

1. **Windows** タスクバーの右側にある**ネットワーク**アイコンを右クリックして、**ネットワークとインターネットの設定**メニューを開きます。代替手段：**Windows** スタートメニューを開き、**設定**メニューを開き、**ネットワークとインターネット**メニューを開きます。
2. **ネットワークとインターネット**画面の右側パネルから、**アダプター設定の変更**メニューを開きます。
3. お使いの PC の LAN カードの**ローカルエリア接続**アイコンを右クリックして、**プロパティ**をクリックして、**ネットワークカード設定**を開きます。
4. **インターネットプロトコルバージョン 4 (TCP/IPv4)** メニューを開きます (ダブルクリック)。
5. ネットワーク IP アドレスとサブネットマスクを設定します (例：IP 192.168.0.1、サブネットマスク 255.255.255.0)。ゲートウェイと DNS フィールドは入力されていません。
6. **OK** ボタンをクリックしてメニューを閉じます。これで、LAN ネットワークカードのネットワーク IP アドレスが、3465 検出器との通信用に設定されました。
7. クロス (UTP) ケーブルをお使いの PC の LAN カードの **RJ45 ジャック** (通常はデスクトップ PC の背面にある) に接続します。
8. LAN (UTP) クロスケーブルのもう一方の端を、3465 検出器の背面パネルにある LAN ポートに接続します。
9. 3465 検出器の電源を入れます。運転時適格性評価 (OQ) を実行する場合には、検出器の温度を 35 °C に設定するか、ECD アプリケーションが実行されている温度に設定します。実験開始前または OQ を実行する前に、最低 30 分間装置を安定化させてください。

図 2-3: 単一の Waters 装置の接続



直接接続には、検出器スタートアップキットに付属の特殊な UTP クロスケーブルが必要です。Ethernet スイッチを使用すると、通常の UTP ケーブルを使用できます。

2.6 ソフトウェア

3465 検出器は PC コントロールソフトウェアと組み合わせて使用できます。3465 検出器をコントロールするために、以下のソフトウェアパッケージが利用できます。

ベンダー	ソフトウェア	バージョン番号 ^a
Antec	Dialogue Elite ^b	2.20.2.1
Waters	Empower 3 FR4 以降	

a. バージョン互換性：記載されているバージョン（最低限）と互換性があります。

b. ファームウェアの読み込み専用。

Empower ソフトウェアでは、FW バージョン 1.09 以降を搭載した 3465 検出器のみコントロールできます。

ファームウェア（3465 検出器の電子機器をコントロールする組み込みソフトウェア）のアップロードには、Antec Dialogue Elite ソフトウェアが必要ですこのセクションでは、Dialogue Elite のインストールと 3465 検出器について簡単に説明します。

これは、ソフトウェアパッケージに使用できるインストールドキュメントに置き換わるものではありません。詳細については、ソフトウェアの説明書を参照してください。

注: ソフトウェアパッケージのインストールを開始する前に、システムの [Administrator]（管理者）アクセス権限があることを確認してください。Dialogue Elite ユーザーはすべてのフォルダーおよびサブフォルダーへの読み込み/書き込みアクセス権が必要です。

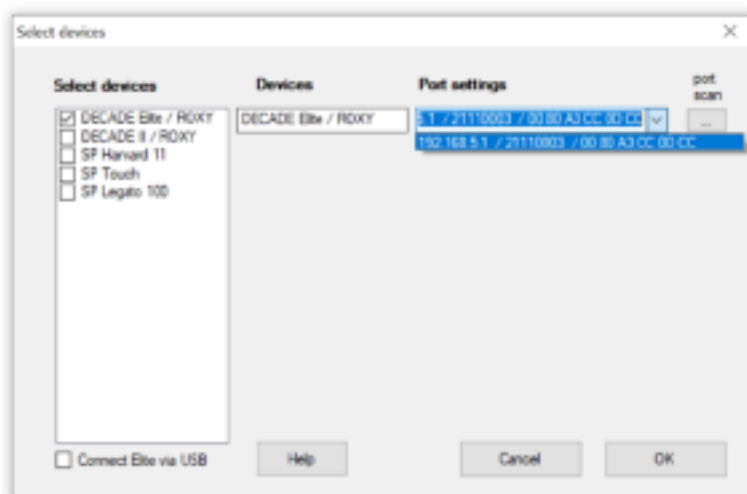
2.6.1 Dialogue Elite

ソフトウェアをインストールするには：

- [iRequest](#) を送信して、ソフトウェアをリクエストします。
- **setup.exe** ファイルをダブルクリックして、インストールウィザードを開始します。

- ソフトウェアを正常にインストールするには、インストールウィザードの指示に従います。
- Dialogue Elite ライセンス dongle を挿入して、ソフトウェアのフルアクセスを取得します（dongle がない場合は、デモモードで動作します）。
- LAN 接続が構成され、LAN ケーブルが接続されていることを確認します。
- 背面パネルのメインスイッチで、検出器の電源を投入します。
- Windows のスタートメニューから Dialogue Elite を起動します。
- 起動中、以下に示されているように **Select devices**（デバイスの選択）メニューが表示されます。

図 2-4: **[Select devices]（デバイスの選択）メニュー**



- 3465 検出器が利用可能になると、自動検出され、IP アドレスがポート設定ボックスに表示されます。表示されない場合には、[port scan]（ポートスキャン）を押すか、デフォルトの IP アドレス 192.168.0.65 を入力します。
- プルダウンフィールドには、応答しているすべてのデバイスおよびその IP アドレスと MAC アドレスが表示されます。確信が持てない場合、背面パネルの IO コネクターで固有の MAC アドレスを確認します。
- OK と入力します。装置が接続され、使用の準備ができました。

2.7 流路系の接続

このセクションでは、UPLC-ECD を使用した物質の分析に 3465 検出器を使用するために必要なすべての流路系接続の設置とプライミングについて説明します。HPLC 溶液と移動相を使用する際には、次の注意事項を守ってください。



警告: 溶媒を使用するときは、適切な目および皮膚保護具を使用してください。使用する溶媒は可燃性、有毒、腐食性である可能性があります。有機溶媒は、特定の濃度を超えると毒性を示します。作業エリアは常に

く換気されているようにしてください。このシステム近くでの直火の使用は厳禁です。火花を放出する、または放出する可能性のある他の装置が設置されている部屋の中にシステムを設置しないでください。装置を操作するときは、保護手袋、安全メガネ、その他の関連する防護服を着用してください。

3465 検出器と組み合わせて使用する LC ポンプ、オートサンプラー、注入バルブ、カラムヒーターなどのサードパーティ製 UPLC 装置について、システムに接続する装置は、超高速液体クロマトグラフィー (UHPLC) 専用に設計されており、1 μ L/分 ~ 2 mL/分の範囲の流量を供給できる性能が必要です。

製造メーカーは、関連する安全基準を満たしていないデバイスに本装置を接続することで生じた直接的または間接的な損傷について責任を負いません。

2.7.1 チューブのコネクター

最適な操作、およびピークの広がり、キャリアオーバー、その他の有害な要因を最小化するために、注入バルブ、カラム、フローセルのすべてのチューブ接続をデッドボリュームなしで行うことが重要です。

! **注意:** フローセルの入口/出口で LC 接続を行うには、Waters が提供する純正のポリマー製手締めフィッティングのみを使用してください。損傷や誤動作につながるため、フローセルに金属製チューブを使用しないでください。PEEK、PEEKsil、または溶融シリカチューブ (FEP スリーブ付き) を使用します。

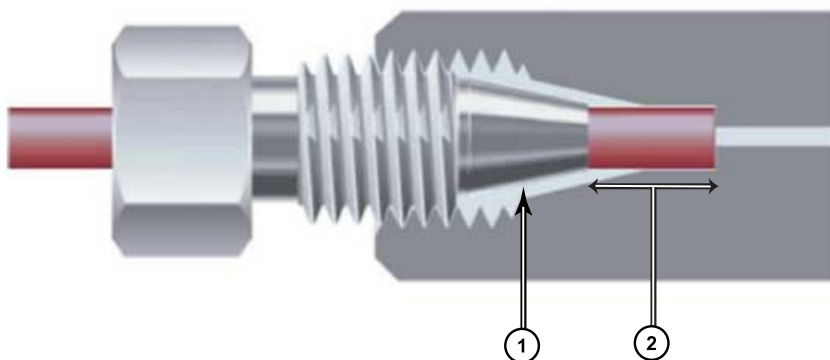
カラムと注入バルブには、部品製造メーカーが推奨するナット、フェアル、手締めフィッティングのみを使用してください。Vici Valco バルブの場合は、Valco ナットとフェアルを使用し、Rheodyne バルブの場合は、Rheodyne ハードウェアなどを使用します。不適切なコネクターを使用すると、部品に損傷を与えることや、デッドボリュームが生じることがあります。

良好な接続のために必要なチューブ長さ (下記の長さ L) は、接続部のブランドごとに異なります。長さ L が正しくなければ、誤ったピークやキャリアオーバーにつながります。本質的には、接続の作成時、チューブのフェアルがバルブに圧迫されて、リークしないシールが作成されます。接続を作成する際は、次の点に注意してください。

L が長すぎると、フェアルは接続部にシールを形成できません。これによって、バルブのポート、カラム、その他の部品に修復不可能な損傷を与えることがあります。

- チューブの一部が接続ポートの内部に入る可能性がある。
- ポート内部が損傷している可能性がある。

図 2-5: 長さが長すぎる



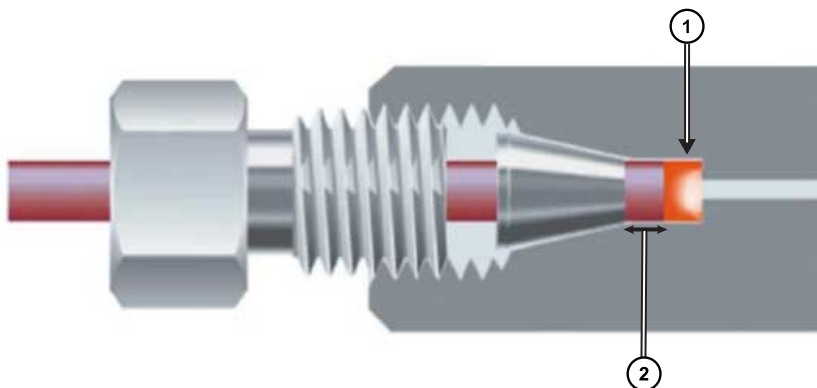
① フェラルが接続をシールしない

② L = 長すぎる

L が短すぎると、次の結果になります。

- リーク
- フェラル端のデッドボリューム（「混合チャンバー」）

図 2-6: 長さが短すぎる



① チューブが接続部の端に触れないため、デッドボリュームが生じる

② L = 短すぎる

すべてのフェラルの種類には、接続ポートの深さに応じて、接続ポートに接続するための適切なチューブ長さが必要です。メーカーが提供する情報を参照してください。

2.7.2 移動相

電気化学検出は、非常に検出限界が低いことが特徴の高感度の検出方法です。カテコールアミンの一般的な検出限界 100 pmol/L 以下も例外ではありません。検出限界の向上は、LC-EC システム中の最も弱いリンクによって常に制限されます。日常業務では、EC 検出器のリニアダイナミックレンジと低い検出限界を十分に活用

するために、いくつかのルールに従う必要があります。これらのルールは、ハードウェアだけでなく、移動相の組成、脱気、温度、pH 安定性、その他の要因にも関連しています。

移動相の要件：

- 電気化学的にクリーンであり、HPLC グレード以上
- イオン強度 20 ~ 200 mmol/L
- pKa に近い緩衝液 pH
- インライン 0.2 μm フィルターと移動相の脱気
- 金属イオンを捕捉するための EDTA

EC 検出で作用電極と直接接触するため、移動相はクリーンであることが必要です。水を含んで、高純度化学物質が必須です。一部のアプリケーションでは移動相に EDTA を添加することで、不活性な錯体を形成する Fe^{2+} などの金属を電気化学的にトラップします。しかし、より高い作動電位（通常塩橋 AgCl REF に対して 1.2 V 以上）では、EDTA は電気化学的に活性になる場合があるため、推奨されません。その場合、30% H_3PO_4 を使用する不動態化ステップのみが推奨されます。

電解質は電気化学フローセルの 3 つの電極間の接触を確保します。イオン強度が低いと EC システムが不安定となり、ノイズが増加します。バッファー濃度が非常に高いと、塩の形成の問題が生じます。そのため 20 ~ 200 mmol/L の間の濃度が推奨されます。

また、pH が一定であることもベースライン安定性と再現性のある結果にとって重要です。pH の安定性は、バッファーイオンの pK_a 近くが最高です。よく使用されるバッファーには、リン酸塩、炭酸塩、酢酸塩、クエン酸塩があります。メタノール、プロパノール、アセトニトリルなどのモディファイアは DC アンペロメトリーでは問題なく使用できます。しかし、ピークが大きく減衰するため、パルスアンペロメトリー検出では使用できません。当社の経験によると、有機モディファイアの品質と有効寿命はノイズレベルの増加をもたらす結果となることがあります。移動相ボトルの金属製インレットフリットは、ベースラインノイズを増加させることがあります。その場合には、代替のフィルターが使用可能です。

真空脱気：かなりの量の N_2 、 O_2 、 CO_2 気体が HPLC 移動相に溶解していることがあります。温度変化、溶媒の混合、圧力低下によって、これらの気体は微小な気泡として出現することがあります。ベースラインノイズを回避するには、Waters の装置に内蔵されているインラインデガッサーを使用します。

ヘリウム脱気：ヘリウムを使用した脱気は、有効で汎用性のある方法ですが、還元電気化学検出およびパルス電気化学検出（移動相に NaOH を用いる陰イオン交換クロマトグラフィーを使用した炭化水素の分析）にのみ推奨されます。ヘリウム以外のすべての気体が完全に除去されます。ヘリウムは EC 活性がなく、移動相の特性を大きく変えることはありません。移動相の汚染を防ぐために、高純度ヘリウムのみを使用してください。

2.7.3 設置と起動

設置と起動を正常に行うためには、次の手順に慎重に従ってください。

1. 3465 検出器のフローセルとカラムの取り付け図を参照してください。

図 2-7: 3465 検出器のフローセルとカラムの取り付け



2. HPLC システムを検出器に接続する前に、すべての金属部品を 30% リン酸で 20 分間不動態化する必要があります。酸はポンプ、ポンプチューブ、ダンパー、インジェクター（ロードおよび注入位置）を通してフラッシュされ、廃液に送られます。

！ **注意:** このステップでは、耐酸性のないすべての部品（ナイロン製インレットフィルター、カラム、フローセルなど）が接続されていないことを確認してください。

3. 酸をフラッシュした後、HPLC グレード水でシステムを完全にフラッシュする必要があります。チューブまたはパルスダンパーに酸の残留がないことを確認します（pH 指示薬で確認）。システムを HPLC バッファーでフラッシュします。

！ **注意:** ISAAC 参照電極を使用する場合には、移動相に最低 2 mmol/L の塩化物（KCl または NaCl）イオンが含まれていることを確認してください。

4. 新しいカラムを接続する前に、製造メーカーの説明書をお読みください。カラムの徹底的なプレコンディショニングが必ず必要です。プレコンディショニングされたカラムのみが電気化学的にクリーンです。そうでない場合、バックグラウンド電流が許容できないほど高くなり、作用電極に大きな汚れが発生することがあります。逆相カラムの場合、低流量で 3 日間、50% メタノール水溶液でフラッシュすることを強く推奨します。移動相に切り替える前に、バッファー塩の沈殿を防ぐために水（カラム容量の 10 倍）でフラッシュします。
5. 気泡がフローセルを通過すると、許容できないレベルのノイズとスパイクが発生します。したがって、インラインのデガッサーの使用が強く推奨されます。HPLC バッファーの 1 回の脱気ステップでは、ほとんどの場合十分ではありません。3465 検出器を還元 ECD（負の作用電極で）に使用する場合、移動相から酸素を除去するための追加の手順が必要です。これらには、ヘリウムによる脱気とステンレススチール製チューブの使用が含まれます。
6. フローセルの取り付けについての詳しい情報は、フローセルの章を参照してください。検出器のオープンは、周囲温度より 7 °C 高い温度～ 60 °C までの範囲で動作できますが、フローセルは 50 °C 以上で操作しないでください。

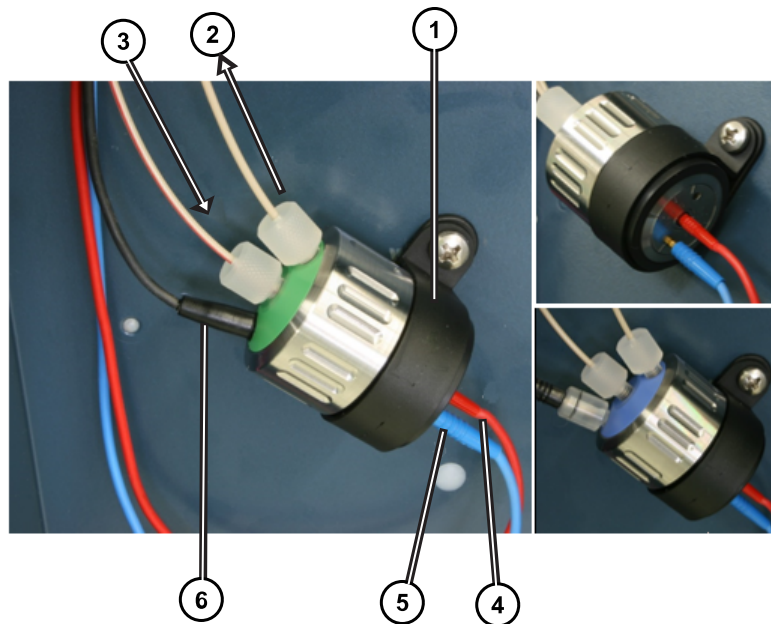
！ **注意:** 50 °C を超える温度でフローセルを使用しないでください。高温により、セルを損傷する可能性があります。

7. 電気接続と流体接続を行うのに役立つ **図 2-8 : 検出器に約 45° の角度で取り付けられた SenCell (35 ページ)** の図を参照してください。フローセルをオープンコンパートメントの対応するセルコネクタに接続します。セルコネクタには識別のためのラベルが付けられています。3465 検出器 SCC では、フローセルを左側の「Cell 1」とマークされているセルコネクタに接続します。

！ **注意:** オープンコンパートメント内のセルコネクタは静電気の影響を受けやすいです。セルケーブルを取り外す/接続する際は、フローセルがオフであることを確認します。以下の場合、フローセルを絶対にオンにしないでください。

- セルケーブルが正しく接続されていない。
- セルが部分的（全部ではない）にのみ移動相/バッファ/電解質で満たされている。
- フローセルの外側（特に補助電極と作用電極の接続の間の部分）が濡れている。これは作用電極またはエレクトロニクスに重大な損傷を与える可能性があります。

図 2-8: 検出器に約 45° の角度で取り付けられた SenCell



- ① セルランプ
- ② セルアウトレット（セルから廃液へのチューブ接続）。気泡が発生しないように、アウトレットが上面にあるようにしてください。
- ③ セルインレット（カラムからセルへのチューブ接続）
- ④ WE 接点（赤）

⑤ AUX 接点 (青)

⑥ REF 接点 (黒)

左側 : ISAAC 参照電極が取り付けられた SenCell 右上 : WE (赤色コネクター) と AUX 電極 (青色コネクター) の電気接続。SenCell タイプのフローセルの場合、この電極はステンレススチール製です。
右下 : 塩橋参照電極を備えた SenCell。

8. フローセルをオンに切り替える前に、移動相に十分な電解質 (バッファーイオン) が含まれていることを確認してください。セルが水のみ、または別の非導電性移動相のみを使用している状態でオンにされた場合、安定したベースラインが達成されません。フローセル中に気泡が発生していないことを確認します。
9. フローセルからのアウトレットチューブは、フローセルよりも高い場所にあるリザーバーに接続してください。これにより、小さな背圧となり、気泡の発生が防げます。移動相の「滴下」による電氣的ノイズを避けるため、アウトレットチューブは液面より下にしてください。
10. セル電位を設定し、フローセルをオンに切り替え、システムが安定するまで 30 分間待ちます。良好な安定化曲線は、ジャンプやスパイクのない単一指数関数的な低下を示します。
11. 3465 検出器を PC コントロールソフトウェア (Empower 3) に接続します。

これで、システムは使用できるようになりました。3465 検出器は連続動作用に開発されています。最大の安定性を得るためには、システムを継続的にオンにしておくことをお勧めします。必要に応じて、使用しないときはフローセルをオフに切り替えることができます。

3 メンテナンスとシャットダウン

3.1 メンテナンス

本セクションでは、エンドユーザーが実行できるすべてのメンテナンスについて説明します。これ以外のすべてのメンテナンスおよびサービス手順は、認定されたサービスエンジニアが実施する必要があります。

3.1.1 リークの定期点検

- LC チューブ、フローセル、接続のリークチェックを毎日実施し、オープンコンパートメントの底部にあるドレインが詰まっていないか、閉鎖していないことを確認します。
- 溶媒を溜めないでください。
- 規制に従い、承認されている廃棄物処理プログラムを遵守してください。
- 定期的に廃液容器を空にして、洗浄してください。そのような廃液を、公共下水道に廃棄しないでください。
- 計画された分析数に対して、十分な移動相が移動相ボトルに含まれていることを毎日確認してください。

3.1.2 オープン温度の定期点検

オペレーターは定期チェックを実施し、実際のオープン温度が 3465 検出器の設定温度に準拠しているかどうかを確認する必要があります。



警告: 実際の温度が 70 °C を超える場合には、直ちに検出器の電源をオフにして、Waters の担当者または地域の販売店にサービスを依頼してください。高温になるため、オープンコンパートメント内の金属部品には触れないでください。工場で修理点検する前に、装置を使用したり、電源を入れたりしないでください。

ヒーターに不具合があり、温度が 70 °C を超えると、装置はエラーメッセージ（エラー 23）を表示します。

3.1.3 フローセル

バックグラウンド電流、ノイズ、シグナルを評価することで、検出器とフローセルの性能を毎日点検します。バックグラウンド電流の増加、ノイズ、および/または感度の低下は、作用電極 (WE) の汚染の徴候および/またはフローセルの参照電極 (REF) のメンテナンスが必要な徴候である場合があります。必要に応じて、フローセルのメンテナンスを行ってください。

3.1.4 クリーニング

一般的に 3465 検出器は非常に少ないメンテナンスで済みます。検出器の外側は、強くない洗浄液でクリーニングできます。

! **注意:** 塗料層を損傷することがあるため、検出器の外側をクリーニングするときに有機溶剤を使用しないでください。

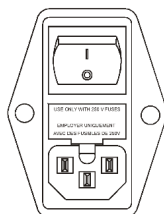
セルキャビネット（チューブ、コネクタ、セル、カラム、またはその他のコンポーネント）に漏れがある場合には、こぼれた移動相またはその他の溶液が塗料層に損傷を与えたり、（バッファ-移動相の）塩の結晶が付着して、セルキャビネットの底部の排水が妨げられたりすることがあるため、できるだけ早く除去してください。オープンコンパートメントのファンを覆う保護スクリーンの埃を除去します。

3.1.5 ヒューズ交換



警告: 感電を防止するため、ヒューズを調べる前や取り除く前に、装置またはデバイスの電源を切ってから、ユニットの背部にあるソケットから電源コードを取り外します。火災防止の観点から、交換するヒューズの種類とグレードは、交換前と同じものを使用してください。一般的なプラクティスとして、2本のヒューズのうち1本だけが開いているか欠陥がある場合でも、両方のヒューズを交換します。

V ~ 100-240 V	FUSE RATING	 WARNING - RISK OF FIRE REPLACE FUSE AS MARKED AVERTISSEMENT - RISQUE DE FEU REMPLECEZ LE FUSIBLE COMME INDIQUE
50 / 60 Hz		
280 VA	2.5AT / 250V	



ヒューズが繰り返し切れる場合、装置の説明および/またはサービスについては、ウォーターズまたは担当者にお問い合わせください。

3.2 システムのシャットダウン

電気化学検出器を搭載した LC システムの電源を長時間オフにするには、いくつかのステップが必要です。シャットダウンは、他のほとんどの HPLC システムのプロセスと同じです。

以下の手順を実行します。

1. キーボード（スタンドアロン）を使用するか、ソフトウェア (Empower) からフローセルをオフにします。
2. 適切な保存液についてはカラムの使用説明書を参照し、これを適用して、カラムを適切にフラッシュ洗浄してください。逆相 C18 カラムは通常、50:50 のアセトニトリル/水中で保存します。
3. カラムを取り出し、対応するエンドキャップを取り付け、適切な場所にカラムを保管します。
4. 50:50 の水/アセトニトリル（またはメタノール）でシステムをフラッシュ洗浄し、保管します。インジェクターバルブのロードと注入を数回切り替えます。すべてのチューブとフィルターをフラッシュ洗浄して、塩が沈殿してシステムを詰まらせる可能性のある微量の分析種が残っていないことを確認します。

5. インレットおよびアウトレットのキャピラリーを外して、システムからフローセルを取り外します。
6. セルを開け、水でフラッシュ洗浄し、ティッシュでセルを慎重に乾かします。VT-03 または FlexCell のスぺーサーを損傷しないように注意してください（SenCell にスぺーサーはありません）。
7. セルを閉じ、乾燥して保管します。塩橋 REF の場合は、乾燥を防ぐためにキャップをして、個別に保管します。または、KCl 溶液の入った 10 mL バイアルに塩橋 REF を入れ、キャップでバイアルを閉めます。
8. 背面パネルのメインスイッチで検出器（およびその他の LC 装置）の電源を切ります（スイッチを「0」位置にします）。

! **注意:** 有機溶媒中の高濃度の塩の沈殿を避けてください。必要があれば、塩を水で洗い流してください。

注: 電気化学検出器を 1 週間未満の間アイドリングする場合は、フローセルをオフにした状態で、溶媒を低流量で流しながら検出器をアイドリングするか、検出器の電源をオフにします。次の分析の準備ができたなら、フローセルと新しい移動相を使用した検出器をオンにし、再平衡化できます。

4 検出器コントローラー

4.1 はじめに

3465 検出器は、最大の機能性と使いやすさを実現するように設計されています。キーボードと LCD ディスプレイ（3465 検出器のみ）を介した ECD パラメーターの制御については、この章を読まなくても、検出器を操作できるようになっています。この章は、操作時に分からないことがあった場合の参照ガイドを意図しています。

さまざまな画面の情報が、アルファベット順に表示されます。各項目について、項目の性質と表示されるスクリーンの説明が記載されています。項目の性質：

- 制御：カーソルボックス (□) の付いたパラメーターは、カーソルボタンを使って取得し、**値**ボタンで変更できます。
- ステータス：カーソルボックスがなく、パラメーターは現在のステータスを反映しています。
- 機能：大文字で表されるパラメーターは、ファンクションボタン F1 から F5 を使ってアクセスできるコマンドです。
- **Enter** ボタンを使って、セルの電位と範囲の変更を確定します。

各スクリーンの右上には、現在のスクリーン名が表示されます。表示されている場合、左下の機能ボタンは前のスクリーンを示し、右下の機能ボタンは次のスクリーンを示します。

図 4-1: 3465 検出器キーボード。カーソルは「Range」(範囲) にあり、値ボタン「+」と「-」を使用して変更できます。Enter ボタンは、電位 (Ec) と範囲の確定のみに使用できます。



4.2 3465 検出器画面の概要

図 4-2: DC モード

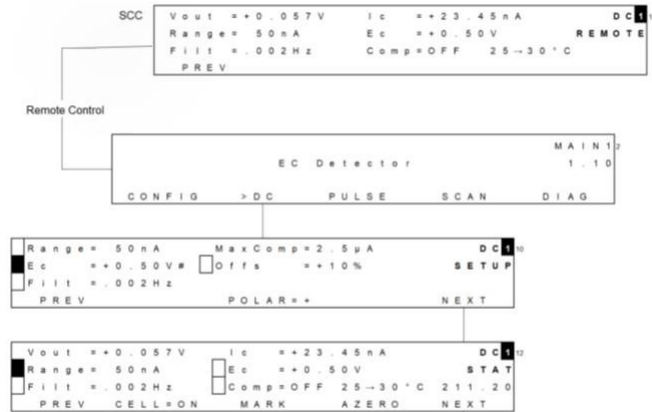


図 4-3: パルスモード

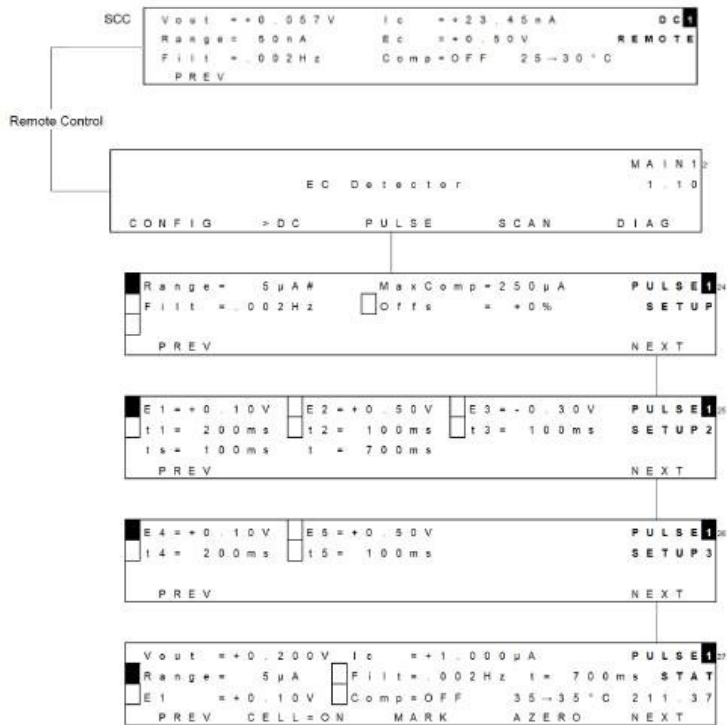


図 4-4: スキャンモード

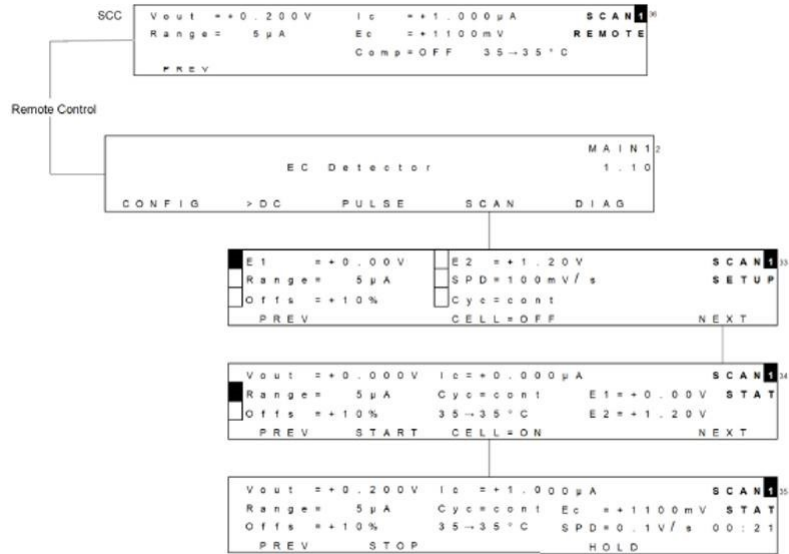


図 4-5: CONFIG メニュー

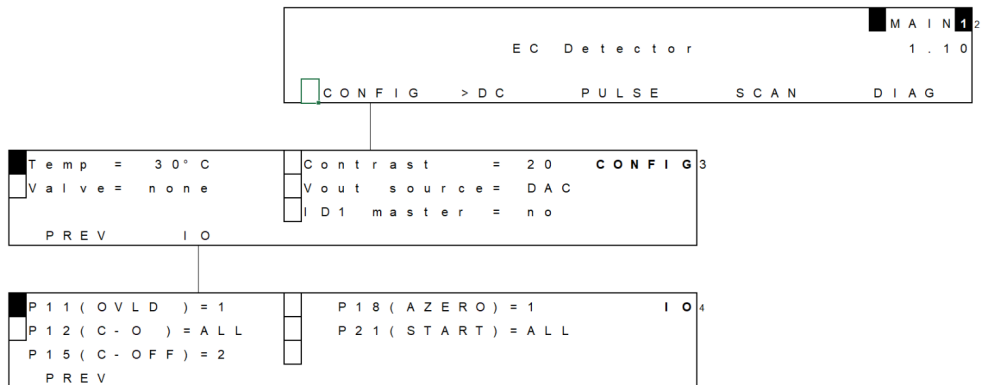
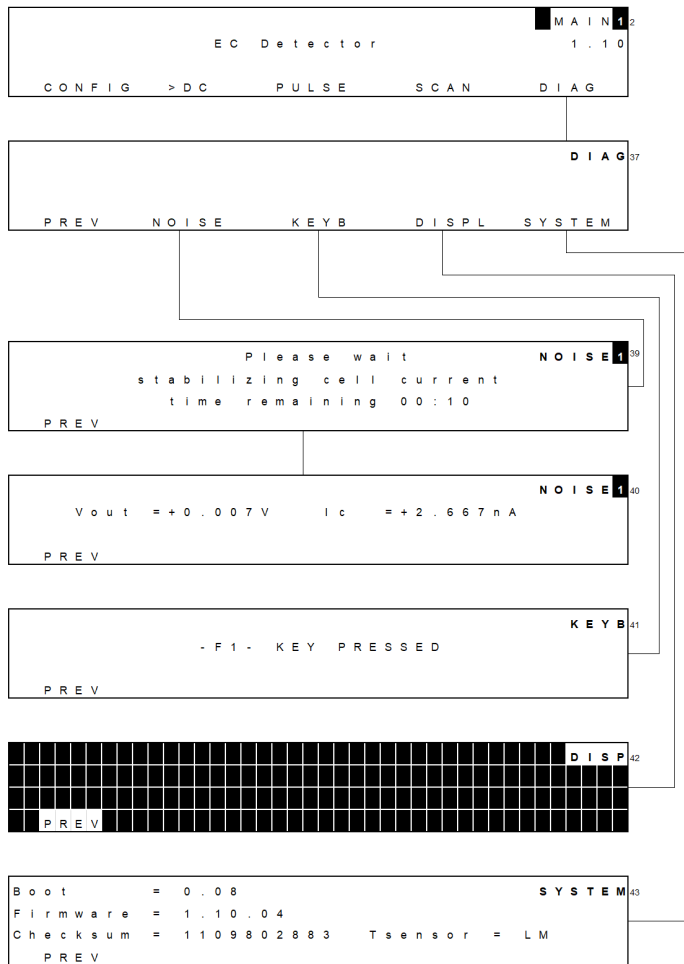


図 4-6: DIAG メニュー



4.3 パラメーター

説明：タイプ S はステータス、F は機能、C はコントロールです。

パラメーター	画面	説明	種類
28 > 30 °C	DC STAT (DC ステータス)、PULSE STAT (パルスステータス)、SCAN STAT (スキャンステータス)、RUN (実行)	実際のオープン温度 (左の値) と事前設定されたオープン温度 (右の値) が表示されます。	S
AZERO (オートゼロ)	PULSE STAT (パルスステータス)、DC STAT (DC ステータス)、RUN (実行)、PULSE STAT (パルスステータス)、	出力電圧を 0 V またはオフセット電圧に設定します。[Control Comp = off] (補正のコントロール = オフ) を [Comp = on] (補正 = オン) に変更します。セル電流が最大補正を超えた場	F

パラメーター	画面	説明	種類
	SCAN STAT (スキャンステータス)	合、メッセージ「cell current exceeds max. compensation」(セル電流が最大補正を超えました)が表示されます。その場合、最大補正は適用されますが、0 V レベルよりも高い場合があります。	
Boot (ブート)	SYSTEM (システム)	ブートファームウェアのバージョンを表示します。	F
CELL=ON/ OFF (セル = オン/オフ)	DC STAT (DC ステータス)、 PULSE STAT (パルスステータス)、 SCAN SETUP (スキャン設定)、 SCAN STAT (スキャンステータス)	セルのオンとオフを切り替えます。確認が必要です - 「switch cell on (off)?」(セルをオン (オフ) に切り替えますか?) オンにすると、クロックが 0.00 にリセットされます。パルスモード: 選択した画面に関係なく、セルがオンの間は、パルスが発生します。スキャンモード: 電位 E1 が印加されます。	F
Checksum (チェックサム)	SYSTEM (システム)	Displays checksum (チェックサムを表示)	S
Comp (補正)	DC STAT (DC ステータス)、 PULSE STAT (パルスステータス)	オンとオフを切り替え、オートゼロオフセットを解除します。[AZERO] (オートゼロ) を押すと、オンになります。% オフセットではなく、オートゼロ補正にのみ影響します。	C
CONFIG (設定)	MAIN (メイン)	設定画面に入ります。	F
Contrast (コントラスト)	CONFIG (設定)	ディスプレイのコントラストを設定します。	C
Cyc (サイクル)	SCAN SETUP (スキャン設定)	サイクルの性質 (半、全、連続) をコントロールします。[Half] (半) は、セル電位が E1 から E2 まで進み、E2 () で停止することを意味します。[Full] (全) は、セル電位が E1 から E2 まで進み、E1 に戻り、それから停止 (Λ) することを意味します。[Cont] (連続) は、セル電位が E1 から E2 まで進み、E1 に連続的に戻る (ΛΛΛ \.....) ことを意味します。[STOP] (停止) を押すか、サイクルが終了すると、電位は E1 に設定されます。	C
DIAG (診断)	MAIN (メイン)	[Diag] (診断) 画面に入ります。	F
DISPL (ディスプレイ)	TEST (テスト)	ディスプレイテストのために [DISP] (ディスプレイ) 画面に入ります。	F
E1、E2、E3、 E4、E5	PULSE SETUP2 (パルス設定 2)、 PULSE SETUP3 (パルス設定 3)	パルスのセル電位設定をコントロールします。+2.50 から -2.50 V の間 (10 mV 刻み) で設定できます。 Enter ボタンを押して確認した後のみ、設定または変更できます。	C

パラメーター	画面	説明	種類
Ec	DC SETUP (DC 設定)	セル電位をコントロールします。+2.50 から -2.50 V の間 (10 mV 刻み) で設定できます。 Enter ボタンを押して確認した後のみ、設定または変更できます。	C
Ec	RUN (DC のみ)、SCAN STAT (スキャンステータス)	設定されたセル電位を反映します。スキャンモードでの実際のセル電位を表示します。	S
Filt (フィルター) (DC モード)	DC SETUP (DC 設定)、DC STAT (DC ステータス)	フィルター設定: [RAW] (100 Hz)、[Off] (オフ) (10 Hz)、1 Hz ~ 0.001 Hz カットオフ周波数 (1、2、5 刻み)。	C
Filt (フィルター) (パルスモード)	PULSE SETUP (パルス設定)、PULSE STAT (パルスステータス)	フィルター設定: [Off] (オフ) および 0.5 Hz ~ 0.001 Hz カットオフ周波数 (1、2、5 刻み)。(パルスモードでは、フィルターカットオフフィルター係数は 1 Hz 入力周波数に基づきます)。	C
Filt (フィルター)	RUN (実行)	実際のフィルター設定を反映します。	S
Firmware (ファームウェア)	SYSTEM (システム)	ファームウェアバージョンを表示します。	S
Hold resume (再開を保留)	RUN (実行)、SCAN STAT (スキャンステータス)	トグル - スキャンの実行を保留または再開します。	S
HOLD=0,1 (保留 = 0,1)	RUN (実行)、SCAN STAT (スキャンステータス)	スキャンの実行を保留または続行します。1 と 0 を切り替えます。もう一度 [Hold] (保留) を押すと、保留した場所でスキャンが続行されます。	S
Ic	STAT (ステータス) (dc、パルス、スキャン)、RUN (実行)、NOISE (ノイズ)	オートゼロまたはオフセットの影響を受けていない、補正されていない真のセル電流を表示します。	F
ID1 master (ID1 マスター)	CONFIG (設定)	センサーボード 1 をマスターとして設定します。この設定が [yes] (はい) に設定されている場合、センサーボード 1 からのすべてのパラメーター設定は、存在するその他のすべてのセンサーボードに自動的にコピー/転送されます。	F
IO	CONFIG (設定)	IO メニューに入ります。	S
INJ=I/L (注入 = 注入/ロード)	DC STAT (DC ステータス)、PULSE STAT (パルスステータス)	注入バルブの位置を表示または切り替え、注入 (I) とロード (L) を切り替えます。位置センサー付きの手動インジェクターを適用すると、インジェクターの位置を表示します。電気作動インジェクターを使用すると (オプション)、この機能ボタンでインジェクターの切り替えが可能です。	C

パラメーター	画面	説明	種類
KEYB (キーボード)	TEST (テスト)	キーボードのテストのために [KEYB] (キーボード) 画面に入ります。F1 を 2 回押して終了します。	F
MARK (マーク)	DC STAT (DC ステータス)、 PULSE STAT (パルスステータス)	出力時にマーカースIGNALをトリガーします。	F
MaxComp (最大補正)	DC SETUP (DC 設定)、 PULSE SETUP1 (パルス設定 1)	オートゼロを使用して補正できる最大セル電流。	S
Next (次へ)	複数の画面	次の画面に入ります。	F
NOISE (ノイズ)	TEST (テスト)	性能テストのために [NOISE] (ノイズ) 画面に入ります。	F
Offs (オフセット)	DCS SETUP (DCS 設定)、 DC STAT (DC ステータス)、 PROG (プログラム)、PULSE SETUP1 (パルス設定 1)、 PULSE STAT (パルスステータス)、 SCAN SETUP (スキャン 設定)、SCAN STAT (スキャン ステータス)	オフセットのパーセンテージ。-50 ~ +50% の間で設定できます。	C
POLAR (極性)	DC SETUP (DC 設定)、 PULSE SETUP2 (パルス設定 2)	出力の極性を反転します。+ と - を切り替えます。確認が必要です。	F
PREV (戻る)	複数の画面	前の画面に戻ります。	F
P11(OVLD) (P11 (過負荷))	IO	プログラム可能な出力：セル 1、2 または 3 の過負荷 (OVLD) シグナルが、アクティブなセルまたはすべてのセルの場合、ピン 11 にのみ存在するように設定できます。	C
P12(C-ON) (P12 (セルをオン))	IO	プログラム可能な入力：アクティブなセルまたはすべてのセルの場合、セル 1、2 または 3 のみがオンになるように設定できます。	C
P12(C-OFF) (P12 (セルをオフ))	IO	プログラム可能な入力：アクティブなセルまたはすべてのセルの場合、セル 1、2 または 3 のみがオフになるように設定できます。	C
P18(AZERO) (P18 (オートゼロ))	IO	プログラム可能な入力：アクティブなセルまたはすべてのセルの場合、セル 1、2 または 3 のシグナルがゼロになるように設定できます。	C

パラメーター	画面	説明	種類
P21(START) (P21 (開始))	IO	プログラム可能な入力：アクティブなセンサーボードまたはすべてのセンサーボードの場合、センサーボード 1、2 または 3 でのデータ取り込みが開始されるように設定できます。	C
Range (範囲)	DC SETUP (DC 設定)、DC STAT (DC ステータス)、PROG (プログラム)、PULSE SETUP1 (パルス設定 1)、PULSE STAT (パルスステータス)、SCAN SETUP (スキャン設定)、SCAN STAT (スキャンステータス)	範囲設定、10 pA ~ 200 μA までフルスケールで変化 (1、2、5 刻み)。パルスモードとスキャンモードでは、10 nA ~ 200 μA のフルスケールを使用できます。	C
S	SCAN SETUP (スキャン設定)	スキャン速度。1 ~ 100 mV/秒で設定できます (1、2、5 刻み)。	C
SPD (速度)	SCAN STAT (スキャンステータス)	スキャン速度。1 ~ 100 mV/秒で設定できます (1、2、5 刻み)	C
START (開始)	RUN (実行)、SCAN STAT (スキャンステータス)	スキャンモードでスキャンを開始します。	F
STOP (停止)	RUN (実行)、SCAN STAT (スキャンステータス)	スキャンモード：[STOP] (停止) により、スキャンが中止され、セル電位が E1.DC にリセットされます。	F
SYSTEM (システム)	DIAG (診断)	[SYSTEM] (システム) メニューに入ります	F
t	PULSE SETUP2 (パルス設定 2)、PULSE STAT (パルスステータス)	1 つのパルスの合計時間 (t1 + t2 + t3 + t4 + t5) を表示します。	S
t1、t2、t3、t4、t5	PULSE SETUP2 (パルス設定 2)、PULSE SETUP3 (パルス設定 3)	電位ステップ E1、E2、E3、E4、E5 の期間。時間は、0 (t2 ~ t5) または 100 (t1) ~ 2000 ms の間で (10 ms 刻みで) 設定できます。最大パルス期間は 9999 ms です。	C
Temp (温度)	CONFIG (設定)	オープンの温度をコントロールします。範囲：オフ、15 ~ 60 °C、1 °C 刻みで選択できます。オープンにはオープンの周囲温度より 7 °C 高い温度で安定しています。	C
ts	PULSE SETUP2 (パルス設定 2)	パルスモードでサンプリング時間の長さをコントロールします。時間は 20 ms から t1-60ms の間で (20-ms 刻みで) 設定できます。	C

パラメーター	画面	説明	種類
Tsensor (温度センサー)	SYSTEM (システム)	アクティブな温度センサーを表示します。	S
Valve (バルブ)	CONFIG (設定)	手動バルブが背面パネルのフオンジャック C に接続されているかどうかのユーザー確認。接続されている場合 : INJ=I または INJ=L が、[DC/Pulse Status] (DC/パルスステータス) 画面に表示されます。	S
Vout (V 出力)	STAT (ステータス) (DC、パルス、スキャン)、RUN (実行)、NOISE (ノイズ)	出力信号を表示します。	S
Vout source (V 出力ソース)	CONFIG (設定)	アナログデータ出力からの出力ソースを設定します。DAC (16 ビット AD 変換後に解析されたデジタルシグナル) または I/E (I/E コンバーターからの真のアナログシグナル)。	S

5 検出とパラメーター

5.1 はじめに

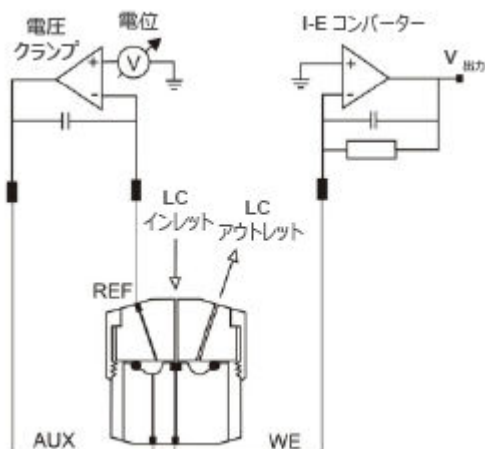
電気化学検出の特徴の 1 つは、その驚異的なダイナミックレンジです。アンペロメトリー検出では、ピーク高さはマイクロアンペアからピコアンペア範囲まで変化する可能性があります。3465 検出器は電気ノイズに制限されずに 200 μA から 10 pA までのフルスケールで幅広い範囲をカバーします。このため、3465 検出器には 24 ビット ADC とアナログデータ出力用の 16 ビット DAC が搭載されています。主要機能の 1 つは、DC モードで最大 100 Hz (100 ポイント/秒) のデータ収集速度でデータをサンプリングできることです。それによって、UHPLC に代表的な高速なピーク応答を十分な分解能で検出できます。

5.2 3 電極構成

3465 検出器の回路は、3 電極構成の電気化学フローセルで動作するように設計されています (図 5-1)。作動電位は、作用電極 (WE) と補助電極 (AUX) の間で設定されます。AUX は、「電圧クランプ」によって、精密に規定された参照電極 (REF) 電位で維持されます。これは電極の分極効果を補正する電子フィードバック回路です。

仮想接地が保たれている WE では、電気化学反応が起こります (つまり、WE で電子が移動します)。この結果、特殊なタイプのオペアンプである I/E コンバーターに電流が流れます。I/E コンバーターの出力電圧は、24 ビット A/D コンバーターによって装置内でデジタル化され、解析されます。出力電流の結果は、PC コントロールソフトウェア (Empower) でデジタル的に取り込む、あるいはレコーダーまたは外部 A/D コンバーターに接続された背面パネルのアナログデータ出力を使用して、アナログで取り込むことができます。

図 5-1: 3 電極構成の電気化学セル



本質的に、酸化/還元反応は 2 つの電極を使用するだけで十分です。しかし、3 電極構成には、2 電極構成と比べて、いくつかの利点があります。作動電位が AUX と WE にのみ印加された場合 (REF なし)、電極の分極効果により作動電位が継続的に変化し、結果的に動作状態が非常に不安定になります。

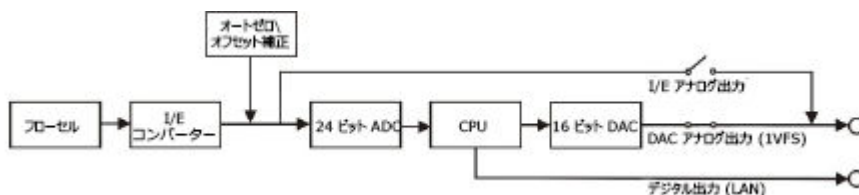
作動電位が REF と WE にのみ印加された場合（AUX なし）、作動電位は非常に適切に規定されたものになります。しかし、REF の電位は、流れる電流が非常に微弱な場合（ピコアンペア）にのみ適切に規定されるため、ダイナミックレンジが非常に限定されます。

3 電極構成はこの 2 つの電極の良いところを組み合わせています。REF は作動電位を安定させ、AUX は大きな電流を供給できます。その結果、3 電極システムは大きなダイナミックレンジを誇ります。

5.3 内部組織

電気化学フローセルの作用電極 (WE) では、酸化/還元反応を介して電子の移動が起きます。結果として生じる電流は、電流-電位 (I/E) コンバーターにより増幅されます。

図 5-2: 3465 検出器のシグナル処理（電気化学フローセルから出力まで）



I/E コンバーターからの信号は、オートゼロまたはオフセットで補正でき、24 ビット ADC を使用してデジタル化されます。CPU がシグナルを処理します（例えばノイズフィルタリングを使用）。より複雑なデータは PAD で処理されます。最終的に 16 ビット DAC の後で、シグナルは 1 V フルスケールアナログデータ出力に設定されます（デフォルトでは出力 = ADC）。また、I/E コンバーターからの真のアナログシグナル（AD 変換前）は、アナログデータ出力コネクタを介して入手できます。この出力は parameter Output = I/E を設定することで、[CONFIG]（設定）メニューで選択できます。

5.4 デュアルフローセル制御（オプション）

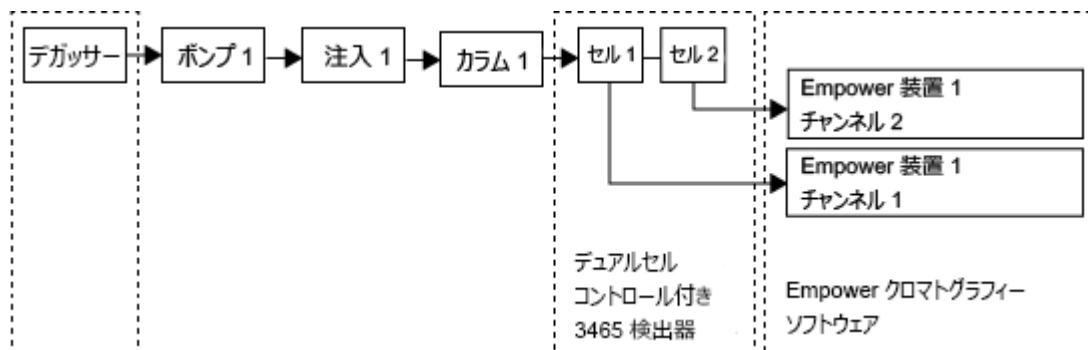
3465 検出器の電子部品は、制御基板とセンサー基板の 2 つの異なる PCB（プリント回路基板）に配置されています。制御基板は PC (LAN)、キーボード、ディスプレイとの通信専用です。これにはすべてのユーザーコマンドとハードウェア割り込みを処理する「イベントハンドラー」を備えたプロセッサがあります。センサー基板はデータ取り込みとフローセル制御専用です。このアーキテクチャーにより、センサー基板を追加するだけで、複数のフローセルに検出器の機能を拡張することができます。制御基板およびその他のハードウェアは、複数のセンサー基板用に用意されています。一般的には、2 セル構成は直列または並列モードでの検出に使用できます。

5.4.1 直列モード検出

直列モードでは、1 つの LC システムに 2 つのフローセルを直列で接続して使用します。データ取り込みには、同じ時間軸の 2 つのデータチャンネルが適用されます。直列モード検出は特に、OX-RED または RED-OX アプリケーション（例：マイクロ HPLC を使用したビタミン K やニトロチロシンの分析）に適しています。1 番目のフローセルは目的的分析種を検出可能な物質に変換する FlexCell です。2 番目のフローセルは検出用の SenCell

または VT-03 セルです。標準 HPLC を使用した場合、リアクターセルの変換速度が低すぎるため、マイクロ HPLC で作業する必要があります。

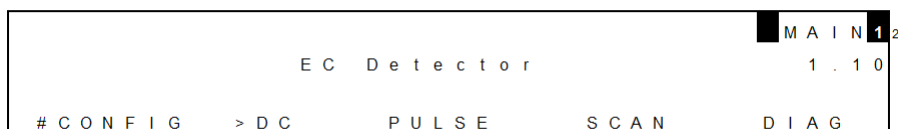
図 5-3: 直列モード検出の一般的な構成 : セル 1 は FlexCell、セル 2 は検出用の SenCell、Empower チャンネル 1 と 2 はシステム 1 と同じ時間軸を使用



5.4.2 デュアルセルメニューのナビゲーション

デュアルフローセルシステムのすべてのメニューは、2 つの例外を除き、シングルセルシステムと似ています。第 1 に、右上隅の数字はアクティブなセルを表します。「+」と「-」ボタンを使って、センサー基板間を切り替えられます。ボード番号が切り替わらない場合には、2 番目のセンサー基板が取り付けられていない、または正しく認識されていないことを意味します。第 2 に、デュアルセルシステムでは新しいステータス画面が利用可能であり、1 画面で両方のセルのステータスを表示します。ただし、利便性のためには、Empower ソフトウェアから PC 制御を使用することを推奨します。

図 5-4: 3465 検出器メインメニュー（上）と、右上にあるアクティブなセルインジケータ。セル 1（DC モード）とセル 2（PULSE モード）を示すマルチ STAT 画面



5.5 パラメーター

操作パラメーターは 3465 検出器の [SETUP]（セットアップ）画面からコントロールします。パラメーターはフィルター、セル電位、オフセットです。温度は **CONFIG**（設定）メニューで設定できます。

図 5-5: [DC SETUP] (DC 設定) 画面のパラメーターの選択

Temp = 30 °C	Contrast = 20	CONFIG
Valve = 3	Vout source = DAC	
	ID1 master = no	
PREV	IO	

Range = 50 nA	Max Comp = 2.5 μA	DC 1
Ec = +0.50 V #	Offs = +10 %	SETUP
Filt = .002 Hz		
PREV	POLAR = +	EVENTS NEXT

5.5.1 範囲

範囲の選択は、DC、PULSE、SCAN モードの [SETUP] (セットアップ) または [STAT] (ステータス) 画面で行います。範囲を複数選択できます。オートゼロとオフセットを使用して補正できる最大電流は、範囲によって異なります。高感度範囲 (10 pA ~ 5 nA) は最高のノイズ仕様を有します。実際、高感度範囲での最高ノイズ仕様と、低感度範囲での最大補正の間にはトレードオフがあります。これは電気化学検出によってカバーされる、非常に広いダイナミックレンジによる必然的な結果です。下表にリストされている情報は、FW バージョン 1.09 以降の 3465 検出器で有効です。

表 5-1: 表 2.DC 範囲と最大補正

範囲	最大補正	範囲	最大補正
200 μA	2.5 mA	20 nA	2.5 μA
100 μA	2.5 mA	10 nA	2.5 μA
50 μA	2.5 mA	5 nA	250 nA
20 μA	250 μA	2 nA	250 nA
10 μA	250 μA	1 nA	250 nA
5 μA	250 μA	500 pA	250 nA
2 μA	25 μA	200 pA	250 nA
1 μA	25 μA	100 pA	25 nA
500 nA	25 μA	50 pA	25 nA
200 nA	25 μA	20 pA	25 nA
100 nA	25 μA	10 pA	25 nA
50 nA	2.5 μA		

PULSE モードと SCAN モードでは、電流は DC モードよりかなり高くなります。したがって、pA 範囲を選択できません。

表 5-2: 表 3.PAD 範囲と最大補正

範囲	最大補正	範囲	最大補正
200 μ A	2.5 mA	500 nA	25 μ A
100 μ A	2.5 mA	200 nA	25 μ A
50 μ A	2.5 mA	100 nA	25 μ A
20 μ A	250 μ A	50 nA	2.5 μ A
10 μ A	250 μ A	20 nA	2.5 μ A
5 μ A	250 μ A	10 nA	2.5 μ A
2 μ A	25 μ A		
1 μ A	25 μ A		

5.5.2 オフセット

+50% と -50% の最大オフセットは 5% 刻みで設定できます。例えば、最大出力が 1.0 V の場合、20% は 200 mV オフセットです。

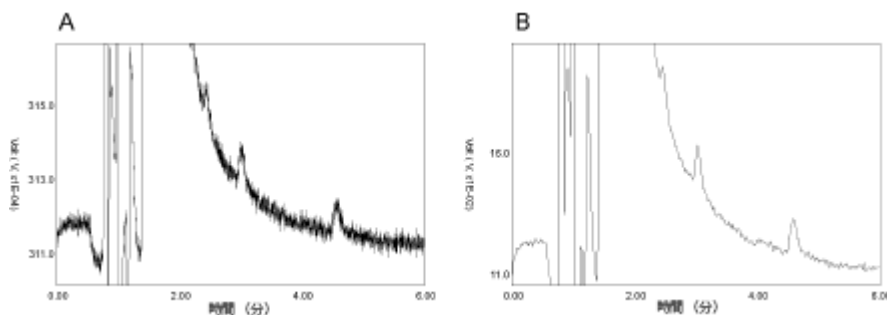
5.5.3 極性

出力の極性は反転できます。酸化分析と還元分析では、反対の電流が生じます。データ取り込みでは、従来のクロマトグラフィーピークは正の振幅を持ちます。従って、極性の選択が役立ちます。

5.6 フィルター

高周波数ノイズが効果的に除去され、より優れた S/N 比でクロマトグラフィーピークを検出できます。

図 5-6: フィルターを使用した S/N 比の改善 (A vs. B)。



3465 検出器には、取り込まれた信号をフィルタリングし、分析感度 (S/N 比) を高めるためのツールとして ADF (アドバンスデジタルフィルター) が搭載されています。次の章では、フィルタリングについての詳細な背景情報を含め、フィルター設定について説明します。

5.6.1 DC モード

以下の表に、DC モードで利用できるフィルター設定および対応する出力のデータレートが記載されています。データレートは 1 秒あたりのデータポイント数 (Hz) で表されます。DC モードでは、データレートは調整可能なパラメーターではありませんが、RAW 以外ではフィルター設定と結びついています。RAW は特殊です。受信データはフィルタリングされず、1 ~ 100 Hz の間でデータレートを選択できます。

表 5-3: 表 4.DC モードフィルター設定と対応するデータレート

フィルター設定 DC モード (Hz)	データレート (Hz)
RAW	100 (既定値)、50、20、10、5、2、1
10	100
5	50
2、1	20
OFF (オフ)	10
0、5 0.2、01	10
0.05	5
0.02	2
0.01、0.005、0.002、0.001	1

フィルター [OFF] (オフ) も特殊な例です。データレートは 10 Hz に固定されており、データはフィルタリングされません。[OFF] (オフ) に設定することは、10 Hz の [RAW] と同じです。

5.6.2 パルスモード

パルスモードでは、作用電極は、周期的な一連の電位ステップにより、動的かつ連続的に再生されます。データは異なる方法で解析され、データレートはパルス内の 5 つの電位ステップの合計時間 $t1 + t2 + t3 + t4 + t5$ で定義されます。通常のパルス期間は 0.5 ~ 2 秒 (データレートは 2 ~ 0.5 Hz) です。パルスモードのフィルター設定は、0.5 ~ 0.001 Hz の間およびオフを選択できます。

5.6.3 パルス 2 モード (リモートコントロールでのみ利用可能)

パルス 2 モードのフィルター設定では、0.5 ~ 0.001 Hz の間およびオフを選択できます。

5.7 オートゼロ

オートゼロ機能 (F4) は STAT 画面で利用できます。DC モードの画面をここに示します。

図 5-7: DC モードの Stat 画面 - 上 : 補正オフ下 : オートゼロ実行後

Vout = +0.500 V	Ic = +2.500 nA	DC 1 ¹²
Range = 5 nA	Ec = +0.80 V	STAT
Filt = off	Comp = OFF 35 → 35 °C	211.20
PREV CELL = ON	MARK AZERO	NEXT

Vout = +0.000 V	Ic = +2.500 nA	DC 1 ¹²
Range = 5 nA	Ec = +0.80 V	STAT
Filt = off	Comp = ON 35 → 35 °C	211.20
PREV CELL = ON	MARK AZERO	NEXT

オートゼロ機能を使用して、I/E コンバーター（シグナル）の出力電圧を 0V に設定できます。これはアナログ測定回路の補正増幅器により行われます。この補正回路により、バックグラウンドセル電流が高い場合でも、高感度範囲の小電流シグナル（分析種のピーク）を測定できます。例えば、バックグラウンド電流が 20 nA の場合、その範囲での最大補正は 25 nA であるため、1 nA 範囲の測定は可能です。

オートゼロを適用すると、CDS のベースラインが（ほぼ）0 に設定されます。ICell の読み取り値は変化しません。これは補正されていない電流です。

注: セル電流が安定していない、またはベースラインが安定していない場合には、オートゼロ、オフセット、または範囲の変更を実行しないでください。

不安定または変動している電流シグナル（ベースライン）に対してオートゼロ、オフセット、または範囲の変更を開始すると、一貫しない電流値または一貫しない電流のオフセットが表示される可能性があります。これは予想内の動作です。オートゼロ、オフセット、または測定範囲の変更により、実際のセル電流に基づいて、検出器の内部計算手順がトリガーされます。これは反復プロセスです。セル電流は計算プロセス中に複数回測定されます。計算プロセス中のセル電流が不安定な場合に、エラーが生じることがあります。

注: 解決策：その場合には、STAT 画面または CDS コントロールソフトウェアで補正をオフ (Comp = OFF) に設定することで、この問題を解決できます。バックグラウンド電流が安定化するまで待ち、オートゼロを再度実行します。これで、検出器が正しい電流を表示します。

CDS ソフトウェアの LC メソッドでイベントテーブルがオートゼロ動作でプログラムされている場合、オートゼロが分析開始時、ホールドアップタイム（保持されないピーク/溶媒ピークの溶出前）、分析終了時など、シグナルが安定しているクロマトグラム部分でプログラムされていることを確認します。

6 測定モード

6.1 DC モード

直流 (DC) モードでは、電気化学的酸化または還元反応を確立するために、EC フローセルに静的電位が常に印加されます。結果として生じる電流シグナルは継続的に測定され、検出器の出力に送信されます。

図 6-1: 時間に対するセル電位のプロット

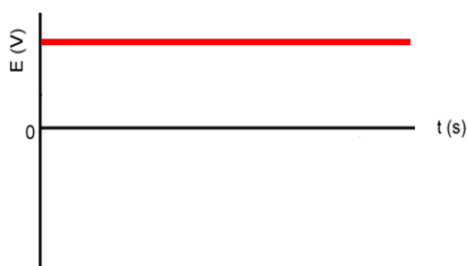
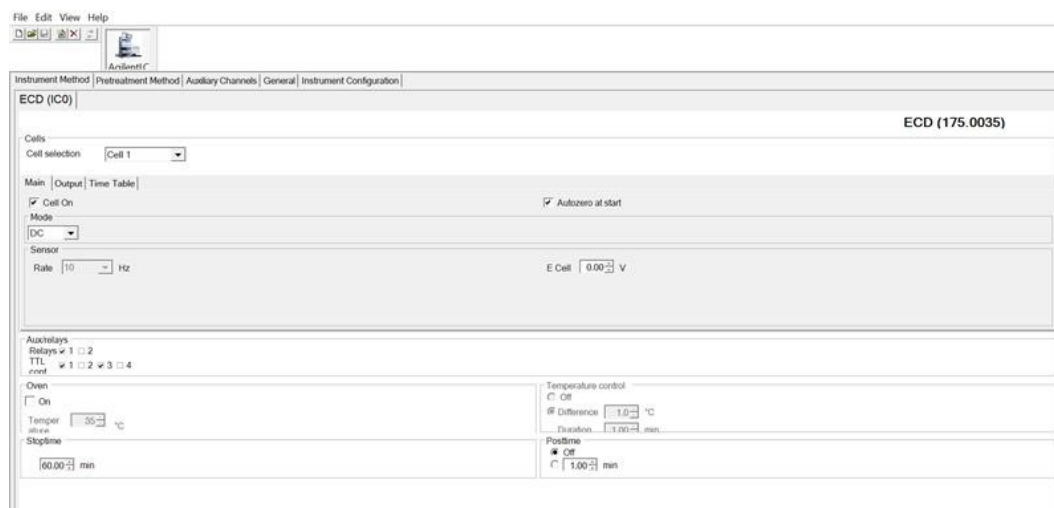


図 6-2: Empower 装置メソッド画面 : DC モード設定

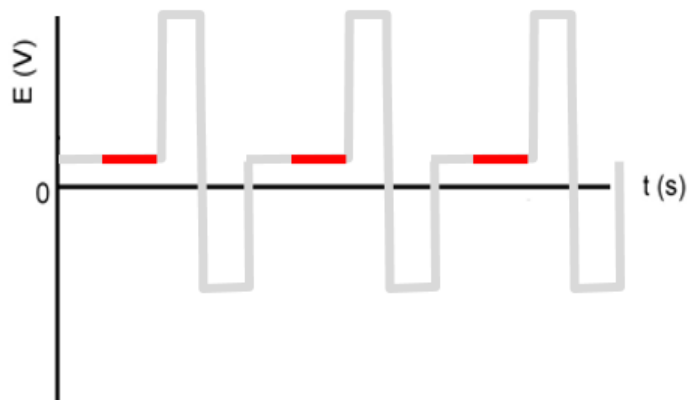


DC モードはガラス状炭素 (GC) やホウ素ドープダイヤモンドなど、比較的不活性な作用電極 (WE) 材料を使用した検出に使用できます。この場合の適切な分析種は、一般的には比較的低い電位で容易に酸化される官能基を持つ芳香族化合物です。DC モードで動作を成功させるためのもう 1 つの要件は、(WE 電極活性が無効になり応答が失われることがあるため) 対象化合物と反応生成物が電極表面に容易に吸着したり、表面を汚染したりしてはならないことです。

6.2 パルスモード

3465 検出器はパルスモードでも動作できます。パルスモードは DC モードとは異なります。定電位ではなく、一連の電位ステップが周期的に印加されます。シグナルは全パルスサイクルの一部の間でサンプリングされます。サンプリング時間 (t_s) の間にシグナルが収集され、この値は検出器の出力に送信されます。データ出力の周波数は、パルス期間 $t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5$ で決まります。期間は通常 0.5 ~ 2 秒の間です（データレートは 2 ~ 0.5 Hz の間）。

図 6-3: パルスモードの例



パルスモードの例では、3 ステップの電位波形（灰色の曲線）が時間および電流シグナル測定中の時間（赤色の部分）に対してプロットされています。

このモードは、反応物質または反応生成物の吸着により作用電極が急激に汚れる特定のアプリケーション、または金、プラチナ、チタンなどの金属電極を使用する場合に特に役立ちます。金属電極は、官能基を持つ脂肪族化合物の酸化/還元最適な選択肢です。このような化合物は、不活性な電極材料では酸化しにくいです。金属電極へのターゲット化合物の表面吸着により、反応の活性化エネルギー障壁が低くなり、はるかに低い電位での酸化/還元が可能になります。WE 表面に反応物質が残るか金属酸化物層が形成されるかによって電極が非活性化するため、パルス電位によって、反応のために金属表面を継続的に洗浄および再生する必要があります。

図 6-4: Empower 装置メソッド画面 : パルスモード設定

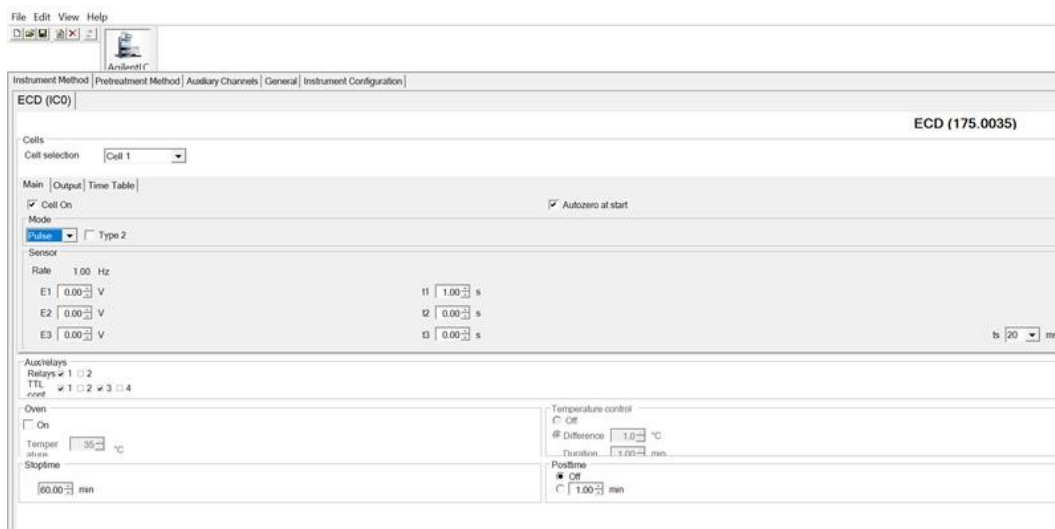
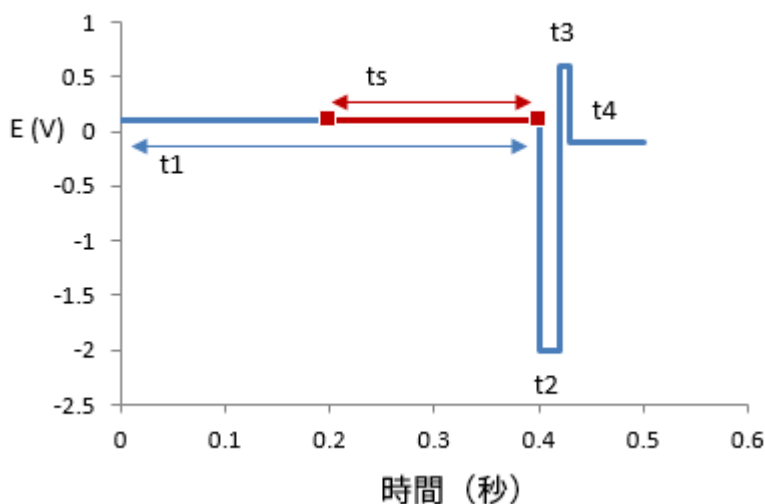


図 6-5: パルスモードの電位ステップ



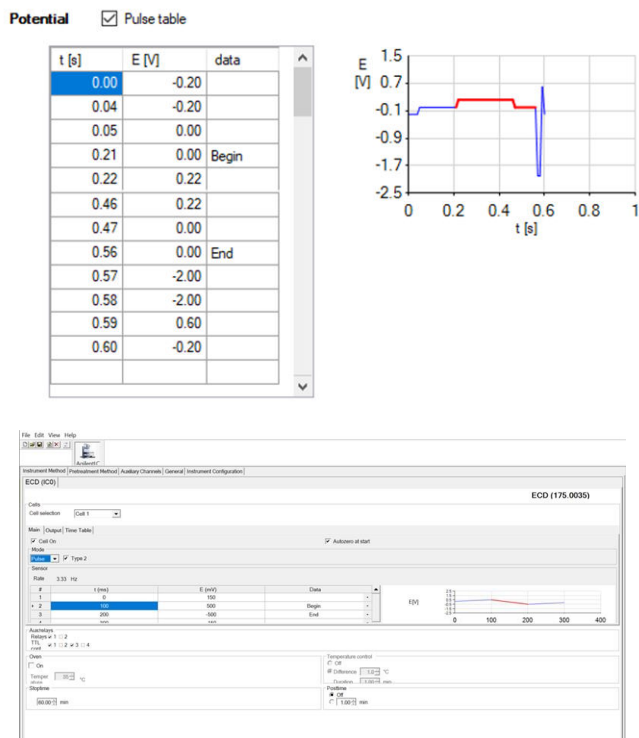
測定電位は t_1 の間に印加されます。実際の電流測定は t_s の間に行われます。ステップ t_2 , t_3 , t_4 は電極の再生目的です。このプロセスはセルがオンのとき、継続的に反復されます。

パルスモードでは、最大 5 つの電位ステップを定義できます。サンプリング間隔（電流が測定される期間）は、 E_1 の終わりに適用されます。パルスアンペロメトリック検出の詳細情報については、[はじめに \(70 ページ\)](#) を参照してください。

6.3 パルスモード 2

3465 検出器（FW 1.09 以降）は、拡張パルスモードであるパルスモード 2 を提供します。パルスモード 2 では、最大 30 個の時間電位 (t, E) 座標と 4 秒の最大パルス期間で、マルチステップ波形をプログラムできます（下図を参照）。

図 6-6: t,E テーブルを自由にプログラムできる新しいパルスモード 2。赤色の線は、取り込み用のデータサンプリングを示す



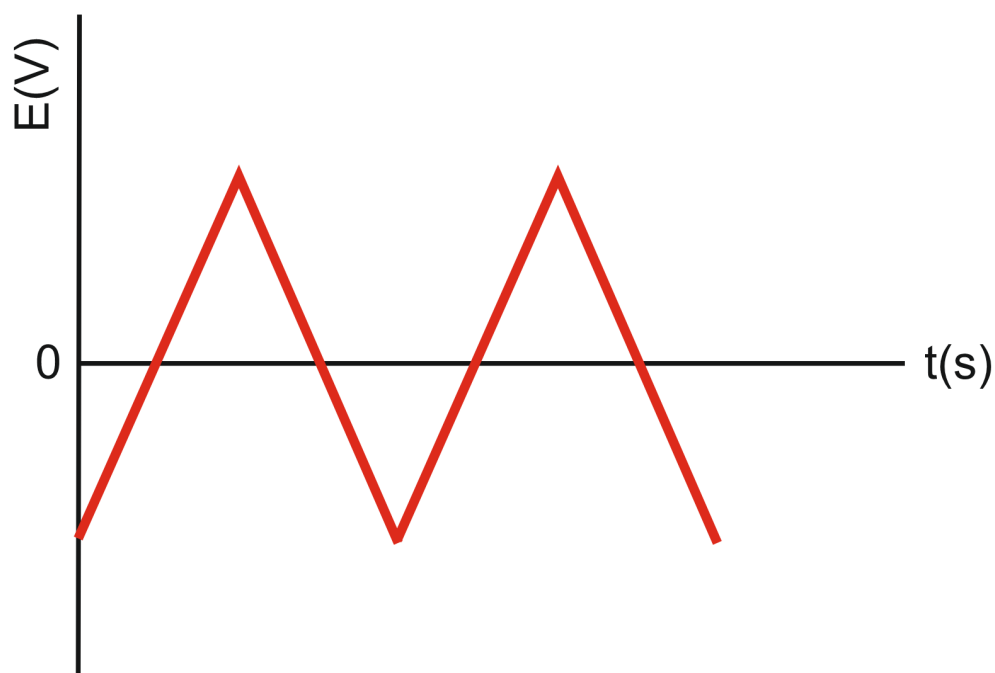
電流が測定される測定時間間隔は、[Begin]（開始）と [End]（終了） マーカーでマーク付けされており、パルステーブルで自由にプログラムできます。この新しいパルスモードは、アミノ酸分析など、より高度な電位波形を持つ PAD 検出を使用した分析にも、検出器のアプリケーション分野を拡張します。

パルスモード 2 は、キーボード/ディスプレイを使用した手動操作では利用できません。この新しいパルスモードは、ソフトウェアコントロール (Empower) を介してのみ使用できます。装置を CDS から切断すると、自動的に標準パルスモードに切り替わり、警告メッセージが表示されます。

6.4 スキャンモード

メソッド開発には、スキャンモードが利用できます。スキャンモードでは、セル電位は特定のスキャン速度 (mV/秒単位) を使用して、2 つの事前設定された値 (E1 と E2) の間で掃引され、電流は掃引中に測定されます。このメソッドを使用することで、REDOX の動作を試験し、移動相に溶解した純粋な分析種の最適な検出電位を決定できます。

図 6-7: スキャンモードの例 : 時間に対するセル電位のプロット (2 回のフルスキャン)



注: スキャンモードはメソッド開発で使用できますが、HPLC-ECD 分析自体で使用される測定モードではありません。これはスタンドアロン操作でのみ使用できます。スキャンモードはどの CDS でも使用できません。

スキャンポルタンメトリーを使用した検出の作動電位を最適化する方法の詳細については、[作動電位の最適化 \(74 ページ\)](#) を参照してください。

7 ノイズ抑制 - ADF

7.1 はじめに

電気化学検出はその驚異的なリニアダイナミックレンジと選択性に加えて、非常に低い検出限界で知られています。これらの検出限界をさらに改善するために、3465 検出器には ADF（アドバンスドデジタルフィルター）が搭載されています。シグナル対ノイズ (S/N) 比がどの程度改善されるかは、信号とベースラインノイズの周波数関係に依存します。5 倍～ 100 倍超の S/N の改善が可能です。

デジタルフィルターの機能を理解するために、クロマトグラフィー分析における周波数の重要性について説明します。次に、ピーク幅、フィルター設定、カットオフ周波数、振幅応答プロット、ADF 適用前後のいくつかのクロマトグラムを確認します。

7.2 周波数

周波数の科学的な定義は「単位時間あたりの完了した変化の数」です。カウントと時間の 2 つの次元があります。周波数は通常はカウント/秒である Hz で表されます。

カウント自体は、曲線形状が変化しない正弦波と同じく、規則的で等間隔で進みます。また、指定された単位時間内で、不規則にカウントが進むこともあります。後者の場合、小さい単位時間に分割すると、周波数は変わります。

図 7-1：規則的で均等間隔の変化を伴うシグナルの例：正弦波 (62 ページ) の例では、シグナルは 5 分間に 12 回の頻度で変化が見られます。この周波数をより科学的に表すため、全期間を精密に決定し、ヘルツ（または s^{-1} ）で表します。これは周波数が 0.04 Hz の正弦波です（図 7-2：全期間は 0.41 分（25 秒）で、 $1/25 = 0.04$ Hz の周波数に対応します。（63 ページ））。

図 7-1: 規則的で均等間隔の変化を伴うシグナルの例：正弦波

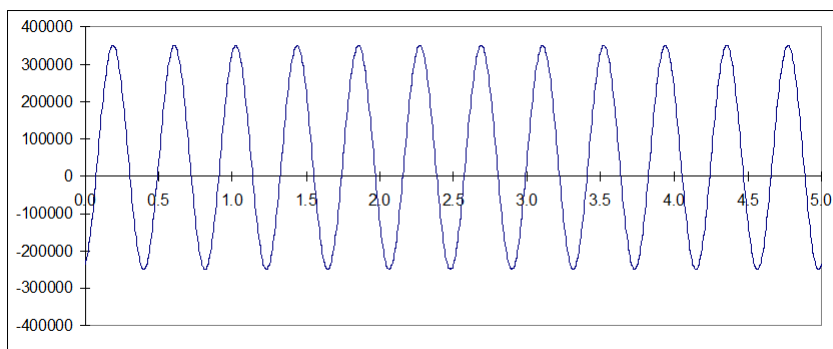
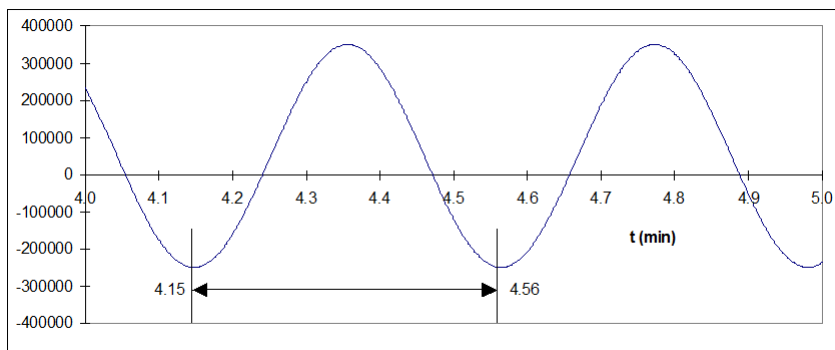


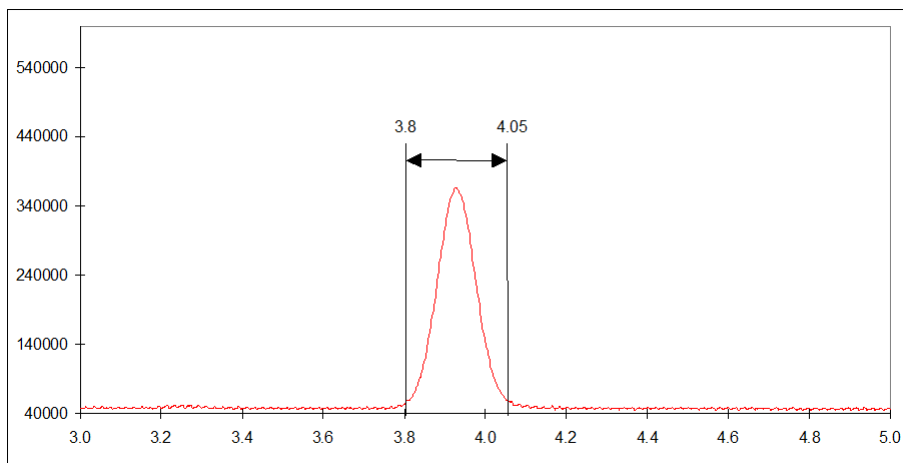
図 7-2: 全期間は 0.41 分 (25 秒) で、 $1/25 = 0.04$ Hz の周波数に対応します。



7.2.1 シグナル周波数とノイズ

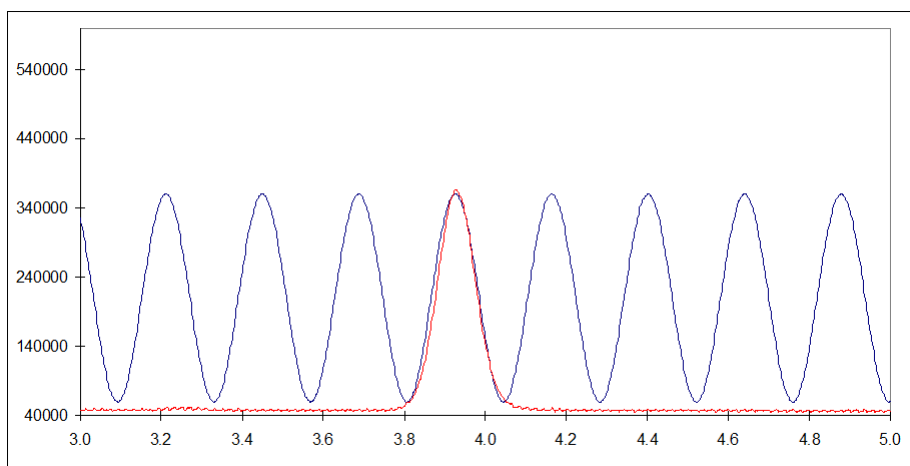
クロマトグラフィーのピークも周波数の単位で表すことができます。この周波数を決定する方法は同じです。フルピークの持続時間が測定され、Hz で表されます。

図 7-3: 周波数は、何が発生する頻度を示します。約 0.25 分 (15 秒) で 1 ピーク、 $f = 1/15 = 0.07$ Hz



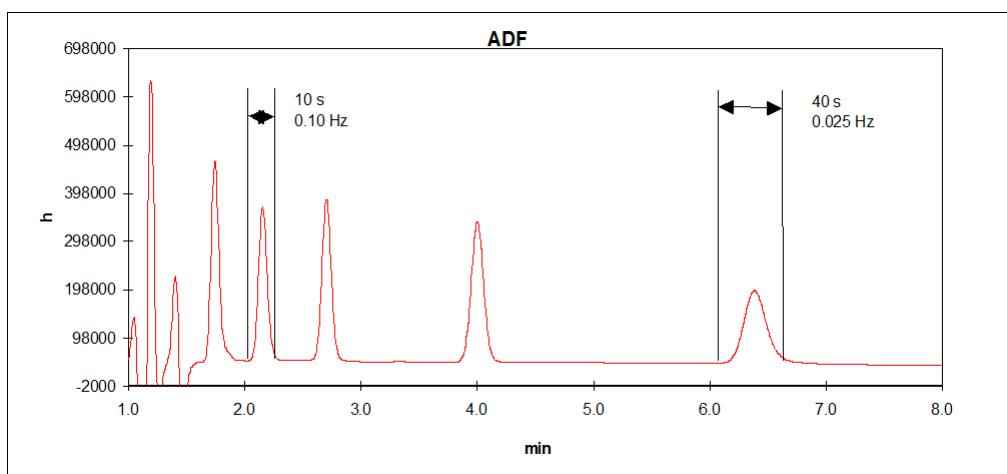
このことは、同じクロマトグラフィーピークと 0.07 Hz の正弦波との重ね描きによってさらによくわかります (図 7-4 : クロマトグラフィーピークと 0.07 Hz の正弦波との重ね描き (64 ページ))。

図 7-4: クロマトグラフィーピークと 0.07 Hz の正弦波との重ね描き



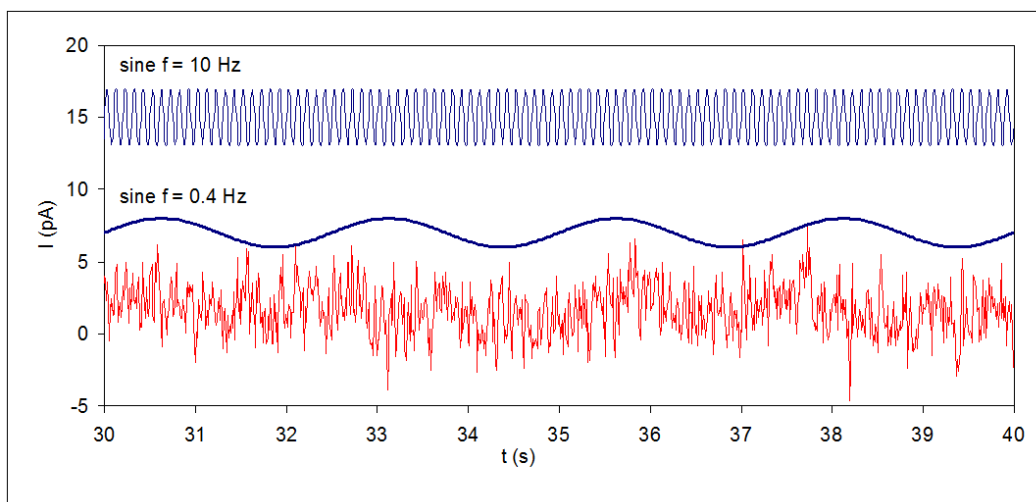
狭いクロマトグラフィーピークは通常クロマトグラムの方前にあり、保持時間の長いピークは幅広になります。結果として、周波数は一定ではありませんが、0.1 ~ 0.01 Hz (10 ~ 100 秒のピーク幅に対応) の間で変化します。

図 7-5: ピーク幅が 10 ~ 100 秒の代表的なクロマトグラム



クロマトグラフィーのノイズは、さまざまな原因で発生する可能性があります。ポンプの脈動は一般に、非常に規則的なノイズパターンを示しますが、電子ノイズはよりランダムな特徴を示します。このことは、ノイズトレースが 10 Hz と 0.4 Hz の正弦波と重ね描きで示されている図 7-6 : クロマトグラフィー中の代表的なノイズ (下のトレース) (65 ページ) からわかります。

図 7-6: クロマトグラフィー中の代表的なノイズ（下のトレース）



下のノイズトレースを詳しく見てみると、両方の周波数（およびその他）を認識できます。これは代表的なクロマトグラフィーのノイズ、程度はさまざまですがランダムな周波数の集合です。

7.2.2 ローパスノイズフィルター

ノイズフィルターは、取り込まれた信号の特定の周波数を抑制することで機能します。ローパスフィルターは、通常はクロマトグラフィーのピーク（低周波数）を通過させ、高周波数のノイズは減衰します。フィルターがどれほど高性能でも、信号とノイズの周波数に差がなければ、ローパスフィルターは上手く機能しません。

アナログフィルターはコンデンサー、抵抗、増幅器（オペアンプ）で構成されています。デジタルフィルターは取り込まれた信号を処理するための数値演算ルーチンです。従来、多くのクロマトグラフィー用の検出器では、アナログのローパスフィルター（ライズタイムフィルター）が適用されていました。「パッシブな」RC フィルターは抵抗とコンデンサーで構成されています。アクティブな高次フィルターは、これらの一連の RC フィルターの組み合わせと考えられます。4 次フィルターではシグナルは 1 次フィルターから入り、2 次、3 次、4 次と順々にフィルタリングされます。これらのステップでは、すべての抵抗が適用されるため、信号の損失が発生します。「アクティブな」コンポーネントである演算増幅器（オペアンプ）が、信号を元の値に戻すために各段階に適用されます。

強力なプロセッサが利用できるようになり、デジタル信号処理がハードウェアフィルターの優れた代替手段になりました。最も単純な形式である移動平均フィルターは n 個のデータポイントの平均を取り、新しいデータポイントを作成します。例えば、5 点移動平均フィルターでは、出力データポイント $y[80]$ は測定データポイント $x[80] - x[84]$ から次のように計算されます。

$$y[80] = \frac{x[80] + x[81] + x[82] + x[83] + x[84]}{5}$$

各入力データポイントには、同じ重み付け係数 $1/5$ が付けられています。より高度なデジタル信号処理では、出力データポイント $y[n]$ を計算するために、より複雑な方程式が使用されます。

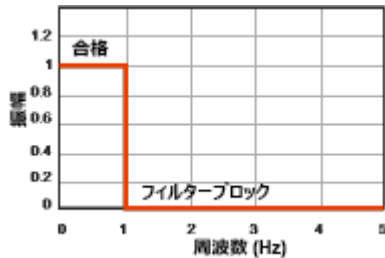
$$y[n] = a_0 x[n] + a_1 x[n-1] + a_2 x[n-2] + a_3 x[n-3] + \dots$$

上の式とは対照的に、各データポイントには異なる重み付け係数 (a) が付けられています。これらの重み付け係数の合計 ($a_0 \dots a_n$) は必ず 1 です。

ノイズフィルターの特徴は、信号処理により遅延が発生することです。これは避けられません。デジタル信号処理の数学演算では、新しいデータポイントを処理するために、以前の複数のデータポイントが必要です。DSP のフィルター特性は、信号処理ルーチンを「発明した」数学者にちなんで名付けられていることがしばしばあります。この分野の有名な名前には、Bessel、Chebychev、Savitsky、Golay、Hamming などがあります。

7.2.3 振幅応答プロット

図 7-7: カットオフ周波数 1 Hz の理想的なローパスフィルターの振幅応答プロット



フィルターの特性を説明する方法は複数あります。振幅応答プロットは、フィルター挙動に関する重要な情報を提供します。対象信号の周波数は 0 Hz ~ 1 Hz で、それより高い周波数はすべてノイズであると想定します。理想のフィルターは図 7-7: カットオフ周波数 1 Hz の理想的なローパスフィルターの振幅応答プロット (66 ページ) に示します。この設定では、0 Hz ~ 1 Hz の信号周波数は完全に通過し、1 Hz より高い周波数は完全にブロックされます。

実際には、フィルター挙動は理想とは多少異なります。振幅応答プロットは、周波数が高いほど、緩やかな減衰プロファイルを示します。カットオフ周波数は、出力信号の振幅が入力信号の 70% である場所 (3 dB ポイントとも呼ばれる) です。

図 7-8: カットオフ周波数が 1 Hz のローパスフィルターの振幅応答プロット。これは 2 (A)、4 (B)、8 (C) 極のベッセルフィルターです

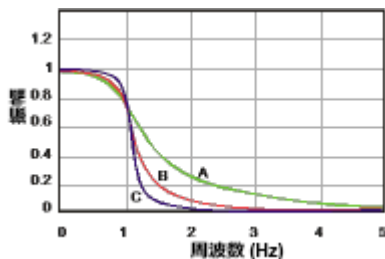
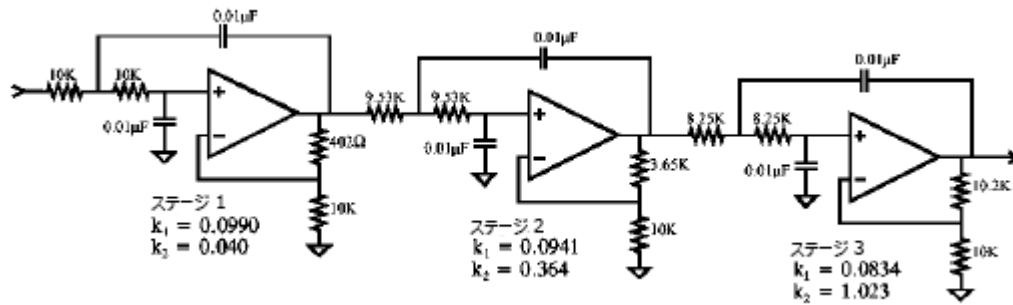


図 7-8: カットオフ周波数が 1 Hz のローパスフィルターの振幅応答プロット。これは 2 (A)、4 (B)、8 (C) 極のベッセルフィルターです (66 ページ) は極の数が重要であることを示しています。極の数が増えるほど、フィルターの挙動が理想に近づきます。ハードウェアフィルターでは、極の数は直列に配置されたフィルター回路の数です。

図 7-9: アナログ 6 極ベッセルフィルター



デジタルフィルターには極がありませんが、これは新しい出力データポイントの計算に使用される入力データポイント数によって特徴付けられます。例えば 9 ポイントデジタルフィルター (Savitzky-Golay) は以下ようになります。

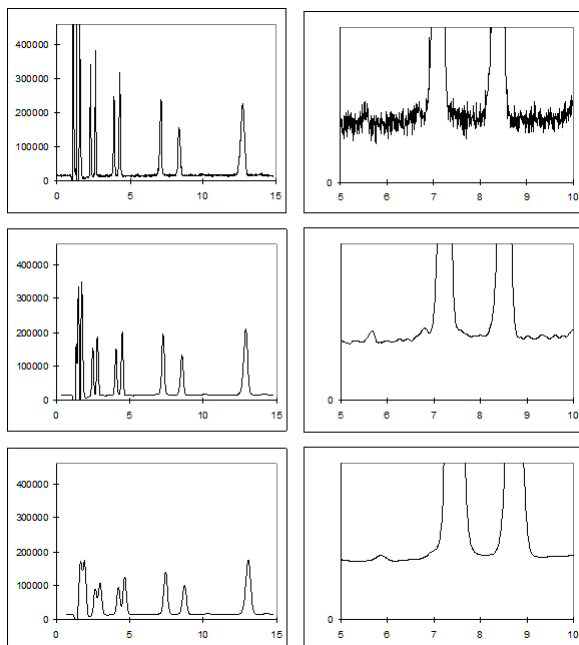
$$\begin{aligned}
 Y[1] = & -0.090909091 X[1] + 0.060606061 X[2] + \\
 & 0.168831169 X[3] + 0.233766234 X[4] + \\
 & 0.255411255 X[5] + 0.233766234 X[6] + \\
 & 0.168831169 X[7] + 0.060606061 X[8] + \\
 & -0.090909091 X[9]
 \end{aligned}$$

係数の合計はちょうど 1 であることに注意してください。Y [n] は出力データポイント、X [n] は入力データポイントです。一般的に、デジタルフィルターの性能は入力データポイントが増えるほど向上しますが、多くの計算には、より強力なプロセッサ能力が必要になります。

7.3 クロマトグラフィーに ADF を適用する

LC-EC のノイズ周波数がシグナルの周波数と異なる場合には、ノイズを抑えることができます。適切なフィルター設定 (カットオフ周波数) を使用すると、ノイズが特異的に減衰し、シグナル対ノイズ (S/N) 比が向上します。フィルターがどれほど高度であっても、ノイズ周波数がシグナル周波数より高い場合にのみ、ローパスフィルターが適用できます。

図 7-10: 上から下の順に、0.5、0.02、0.002 Hz のフィルター設定。クロマトグラムの中の狭いピークは 0.005 Hz で変形しているが、広いピークはほとんど変形が見られない (t~ 13 分のピークを参照)



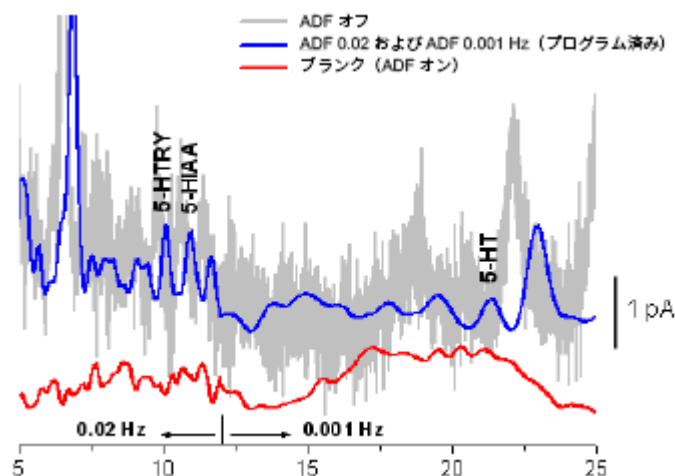
液体クロマトグラフィーでデータを取り込むための「優れた」ノイズフィルターの前提条件は、対象のシグナルを大きく変形させることなく S/N 比を向上させることです。シグナルの周波数がノイズの周波数に近い場合には、特にこれが難しくなります。

3465 検出器には、できる限りシグナル対ノイズ比を最適化するための多くのフィルター設定があります。ピークが広いほどそのピークの周波数は低いので、より強力なフィルター設定が可能になるので、対象のピーク幅は重要です。さらに詳細な最適化を始めるための推奨フィルター設定は、フィルター設定 = $1 / [2 * (\text{ピーク幅})]$ で与えられます。

そのため 10 秒のピーク幅には 0.05 Hz フィルター設定を推奨します。ピークが 50 秒の場合、0.01 Hz フィルターから開始することを推奨します。クロマトグラムに 10 秒と 50 秒の関心が持たれるピークがある場合、1 つのフィルター設定では機能しないことがあります。その場合、時間指定イベントを使用して、クロマトグラムの後半で強いフィルター設定に切り替えることを推奨します。最高の S/N 比になるように最適化するためには、できる限り低いカットオフ周波数を使用してください。

最適化後は、キャリブレーションシーケンスの分析中にカットオフ周波数設定を変更しないでください。サンプルとキャリブレーション標準の分析にも同じ設定を使用します。

図 7-11: 検出限界を改善するために ADF を使用した 20 pmol/L の 5-ヒドロキシトリプトファン、5-HIAA、5-HT の分析



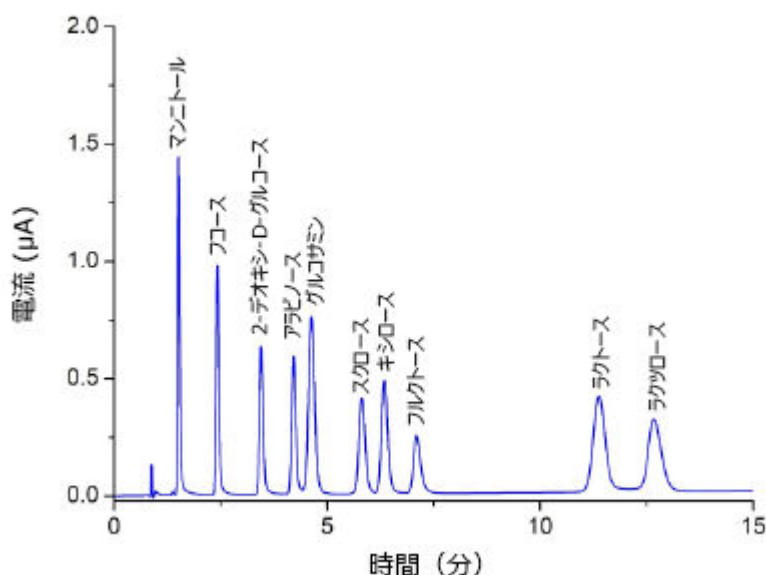
S/N の向上は周波数スペクトルの構成によります。(フィルタリングしていない信号と比較して) 最大 100 倍まで改善する可能性があります。高周波数ノイズが抑制されるため、残りのノイズ成分はクロマトグラフィーピークと同じ周波数範囲になります。ノイズを抑えると、シグナルもある程度低下するため、3465 検出器を許容できる最高の感度に切り替えることを推奨します。

8 パルスアンペロメトリー検出 (PAD)

8.1 はじめに

3465 検出器は、パルスアンペロメトリー検出 (PAD) モードで動作します。このモードでは、作用電極 (WE) は一連の電位変化を適用することで、0.5 ~ 3 Hz の周波数で再生されます。これは不溶性反応生成物の吸着により、作用電極が急速に汚れるアプリケーションで特に有用です。PAD のよく知られた応用分野は、炭水化物分析です。

図 8-1: パルスモードでの炭水化物分析



8.1.1 パルスモードと DC モードの比較

パルスモードは DC モードと大きく異なります。定電位ではなく、一連の電位ステップが周期的に印加されます。シグナルは全パルスサイクルの一部の間でサンプリングされます。サンプリング時間 (ts) の間にシグナルが収集され、値は検出器の出力に送信されます。データ出力の周波数は、パルス期間 $t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5$ で決まります。期間は通常 0.5 秒 ~ 2 秒の間です (データレートは 2 Hz ~ 0.5 Hz の間)。バックグラウンド電流またはセル電流は通常、DC モードよりもかなり高くなります (100 nA ~ 1000 nA)。パルスモードでは、ナノアンペア範囲とマイクロアンペア範囲が利用できます。バックグラウンド電流は通常 0.1 μA ~ 2 μA の間です。

データ取り込みシステム (インテグレーター) の周波数がパルス周波数より高い場合は、クロマトグラムに段階的なパターンが出現することがあります。これは「オーバーサンプリング」と呼ばれ、通常、段差はクロマトグラムをかなり拡大して初めて現れます。AD コンバーターを使用してアナログシグナルを記録するには、AD コンバーターのサンプリングレートを検出器のデータレートと一致させることを推奨します。例：パルス期間が 0.5 秒 (2 Hz データレ

ート)の波形の場合、ADコンバーターで2 Hzのサンプリングレートを使用します。または、これが選択できない場合、可能な限り高い最も近いサンプリングレートを使用します。

FW1.09では、既存のパルスモード以外に、拡張パルスモードである「パルスモード2」が導入されました。パルスモード2では、最大30個の時間電位(t,E)座標と4秒の最大パルス期間で、マルチステップ波形をプログラムできます。電流が測定される時間間隔([Begin](開始)と[End](終了)マーカーでマーク付けされています)は、パルステーブルで自由にプログラムできます。この新しいパルスモードは、アミノ酸分析で使用されるなど、より高度な電位波形を持つPAD検出を使用した分析にも、3465検出器のアプリケーション分野を拡張します。詳細については、[測定モード\(57ページ\)](#)を参照してください。

8.1.2 高 pH 移動相

炭水化物の分析では、別の特別な考慮事項が必要です。パルスモード検出は、金電極を採用したフローセルを使用します。分離には陰イオン交換カラムと20 ~ 100 mmol/Lの水酸化ナトリウムの移動相を使用します。pH範囲は12 ~ 14です。このことがHPLCシステムとフローセルにいくつかの要件を課します。パルスモードで金の作用電極(WE)を採用したフローセルを長時間使用すると、WEで生成された酸化金が補助電極(AUX)上に析出します。この酸化金コーティングは、AUXを電気的に絶縁し、ノイズを増やす可能性があります。AUX電極を金属ウールでクリーニングすることで、このコーティングを除去できます。

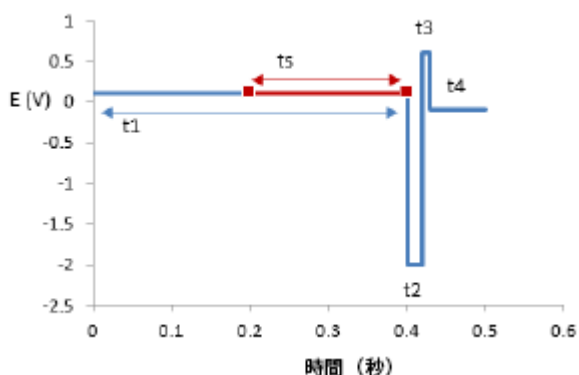
Ag/AgClタイプの参照電極は、炭水化物の分析には適していません。酸化銀が形成されるため、定期的(毎月)なメンテナンスが必要です。HyREF参照電極は、これらの条件下ではメンテナンスが不要であるため、最適です。

高いpH(炭水化物分析ではpH 10以上)の移動相を使用する場合、標準のVespelローターをpH耐性のあるTefzelローターに交換する必要があります。炭水化物の分析では、炭酸イオンがイオン交換クロマトグラフィーを攪乱する可能性があるため、CO₂を含まない水酸化ナトリウムのみを使用する必要があります。CO₂を含まない水酸化ナトリウムは50%溶液(19.2 mol/L)として複数のサプライヤーから入手できます。NaOHペレットは、CO₂含有量が高いため、推奨しません。有機モディファイア(アセトニトリルなど)は、PADにおけるほとんどの炭水化物のシグナルを大きく弱めるため、推奨されません。

8.1.3 パルス設定

炭水化物のPADでは、一連の電位が連続的かつ周期的に印加されます。検出電位は時間間隔t₁の間に印加されます。データ収集は、時間間隔t_s(サンプリング時間)中のt₁内に起こります。時間差t₁-t_sは安定化時間です。

図 8-2: パルスアンペロメトリック検出の電位ステップ



検出電位は t1 中に印加され、検出は ts の間に行われます。ステップ t2、t3、t4 は電極の再生目的です。このプロセスはセルがオンのとき、継続的に反復されます。

次の時間間隔 (t2 ~ t4) の間、電極は還元と酸化の電位ステップによって「洗浄」されます。

8.1.4 波形の最適化

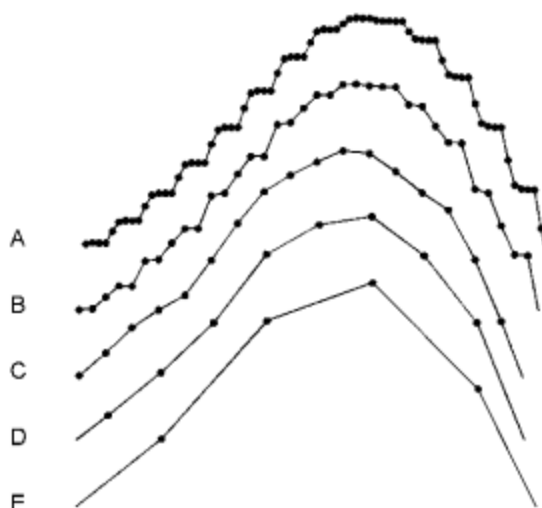
LaCourse と Johnson は PAD 波形の最適化についてのいくつかの論文を公表しています[2-4]。パルス持続時間の選択では、いくつかの考慮事項が重要です。最適化は、作用電極の材料、サンプル成分、必要な検出周波数によって異なります。変数の数 (5 つの電位ステップと 6 つの時間設定) は、時間のかかる最適化手順のように思われるかもしれませんが。実際には、パルスモードの方がより簡単で、複数の優れた査読論文とアプリケーションノートが公開されています。

8.1.5 出力周波数

DC モードとパルスモードの重要な違いは、出力シグナルの周波数です。DC モードではシグナル周波数は 1~100 Hz です。パルスモードでは、周波数はパルスの持続時間によって決まります。サイクルごとに、ts シグナルが出力に送信されます。

拡大したときに段階的なクロマトグラムパターンが見られる場合には、データ取り込みのサンプリング周波数が不必要に高いことを意味します。これにより、データファイルは大きくなりますが、クロマトグラムは改善しません。通常、1 Hz のデータ取り込みで十分です。

図 8-3: さまざまなデータ周波数で取り込まれたクロマトグラムの拡大図



データレートは、パルス周波数の (A) 5x、(B) 2.5x、(C) 1.2x、(D) 0.6x、(E) 0.3x です。C は 1 Hz のデータレートです。

8.1.6 作用電極の材料

PAD の作用電極には金およびプラチナが使われています。ガラス状炭素は電気容量が大きいため、不向きです。貴金属作用電極の表面再生は、金属酸化物膜の形成と除去に基づいています。これはガラス状炭素では不可能です。

8.1.7 参考文献

1. D.C. Johnson, D. Dobberpuhl, R. Roberts, and P. Vandenberg, "Review. Pulsed amperometric detection of carbohydrates, amines and sulphur species in ion chromatography - the current state of research," *J. Chromatogr.* 640 (1993) 79-96
2. D.C. Johnson, W.R.LaCourse, "LC with pulsed ECD at gold and platinum electrodes", *Anal.Chem.*, 62 (1990) 589A-597A
3. W.R. LaCourse and D.C. Johnson, "Optimization of waveforms for pulsed amperometric detection of carbohydrates following separation by LC", *Carbohydrate Research*, 215 (1991) 159-178
4. W.R.LaCourse and D.C. Johnson, "Optimization of waveforms for pulsed amperometric detection of carbohydrates based on pulsed voltammetry", *Anal.Chem.* 65 (1993) 50-55

9 作動電位の最適化

9.1 はじめに

電流/電圧 (I/E) の関係、またはボルタモグラムは分析種を特徴付けます。これにより、検出感度と選択性を向上させるために使用できる最適な作動電位についての情報が提供されます。

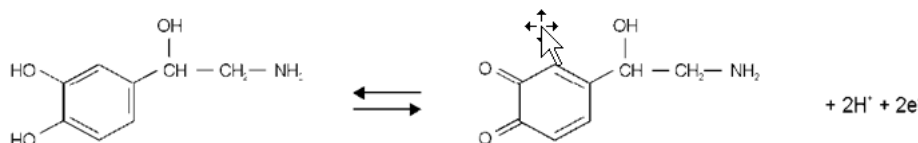
ボルタモグラムを取得する方法がいくつかあります。

- 流体力学ボルタモグラムは、異なる作動電位で複数のクロマトグラムを実行して、DC モードで取得されます。ピーク高さとバックグラウンド電流の両方が、作動電位に対してプロットされます。流体力学ボルタモグラムには、対象となるすべての分析種の I/E 関係を 1 セットの実験で同時に取得できるという利点があります (境界条件: 適用される LC 条件で、すべての分析種が十分に分離されている必要があります)。さらに、実際のクロマトグラフィー条件では、S/N 比について信頼性の高い情報が取得されます。
- 3465 検出器の「スキャン」モードでスキャンボルタモグラムを取得します。電圧は 2 つの事前設定した電位値 (E1 と E2) およびスキャン速度 (mV/s) の間で動作し、電流が測定されます。

9.2 電気化学反応

電気化学検出 (ECD) では、電極表面での分析種の反応がモニターされます。この点で、ECD は分析種の物理特性 (質量分析法での分子量、吸光度検出でのモル吸光係数) に基づいて検出を行うその他の検出法とは異なります。電気化学的に活性な化合物の場合、参照電極 (REF) と作用電極 (WE) 間の電位によって、WE での分析種の反応性が決まります。電位差が電気化学反応を開始または高めるために必要なエネルギー準位を提供します。分析種が異なると、酸化電位または還元電位も異なるため、それによって ECD の選択性が決定されます。

図 9-1: ノルエピネフリンの酸化/還元



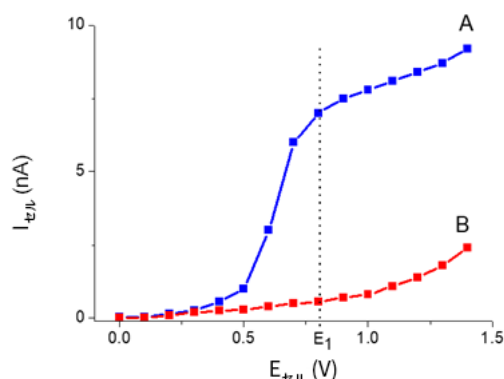
こちらは電気化学反応の例です。ノルエピネフリンは、WE での酸化反応によって、キノンに変換されます。2 つの電子が WE に移動し、電流が生じ、コントローラーで増幅されます。

9.3 流体力学およびスキャンボルタモグラム

9.3.1 流体力学ボルタモグラム

流体力学ボルタモグラムは、純粋な分析種が利用できず、分析カラムでの分離が必要な場合に作成されます。実際のクロマトグラフィー条件では、S/N 比についての信頼できる情報が得られます。一連のクロマトグラムから得られたピーク高さが、使用した作動電位に対してプロットされます。バックグラウンド電流（Iセル）もプロットされます。

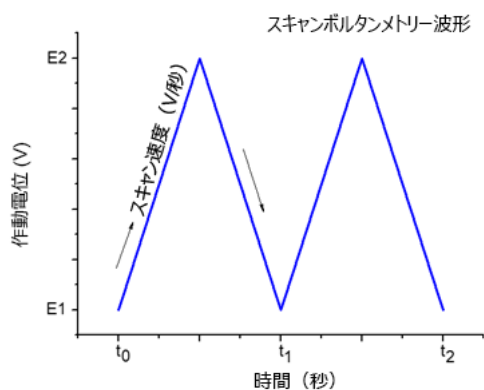
図 9-2: ガラス状炭素作用電極でのノルエピネフリンの流体力学ボルタモグラム (A) およびベースライン電流 (B)。E1 では電気化学的シグナルの拡散が制限されています。



9.3.2 スキャンボルタモグラム

クロマトグラフィーによる I/E 関係の構築の代替方法は、スキャンボルタンメトリーの適用です。スキャンボルタンメトリー実験では、作用電極電位を 2 つの事前設定した電位（E1 と E2）の間で上下させ、分析種をフローセルに連続的に流しながら電流を測定します。これは必要な回数繰り返されます。経時的な電圧変化率は、スキャン速度（mV/秒）として定義されます。

図 9-3: スキャンボルタンメトリー電位波形



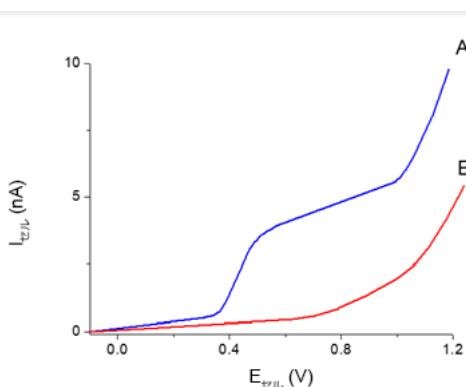
電流を作用電位に対してプロットすると、スキャンボルタンメトリー電位波形図のようなボルタモグラム（I/E 曲線）が得られます。

スキャンポルタンメトリーでは、HPLC 分離は行われません。シグナルはすべての EC 活性物質の合計です。スキャンポルタンメトリーの作成には数分しかかかりません。これは、多くの分析種を特性解析する場合に特に有利です。ただし、バッファーに純粋な分析種を溶解しておくことが前提条件です。溶媒ピークと分析種ピークを区別するために、バッファー（ブランク）のスキャンを使用する必要があります。

注: バッファーが汚染されていると、アーティファクトの発生につながる可能性があります。

上図および下図のように、作動電位を上げると電極化学反応が高まり、シグナルが増えます。特定の電位になると、I/E 曲線が平らになります。作用電極に達したすべての分析種分子は、分析種の供給が制限要因となるような高い速度で変換されます。作用電極の表面では、停滞した二重層が存在し、拡散のみで分子輸送が起こります。したがって、この電位（およびそれ以上の）電流は、拡散制限電流と呼ばれます。

図 9-4: ガラス状炭素作用電極でのスキャン速度 10 mV/秒における 1.0 $\mu\text{mol/L}$ ノルエピネフリン (A) のスキャンポルタンメトリー。スキャン B はブランク溶媒です。



感度については、高い作動電位が重要です。一方、作動電位が高いほど、より多くの分析種を検出できます。選択性については、低い作動電位が有利です。

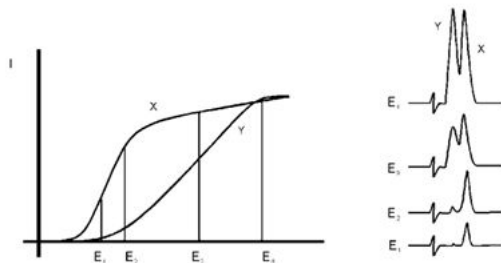
I/E 曲線に傾きのある電位で作業すると、HPLC の再現性が低くなります。印加電位の小さな変動やシステムの変化（例えば pH の変化）により、ピーク高さの測定に差が生じることがあります。実際には、作動電位の選択は、感度、選択性、再現性の間の兼ね合いになります。スキャンポルタンメトリー電位波形の例では、0.8 V の電位 (E1) が選択されています。

9.4 ボルタモグラムを使用した最適化

妨害ピークがクロマトグラムに現れる場合、選択性についてメソッドを最適化できる場合があります。妨害化合物の酸化電位が高い場合には、最高の選択性（ピーク高さの差が最大）が得られる作動電位を選択します。この例では、化合物 X の選択性は、 E_2 または E_1 への電位を下げることによって大きく改善しています。化合物 Y が目的の化合物である場合、この方法での選択性の最適化は不可能であり、クロマトグラフィーの最適化が必要です。

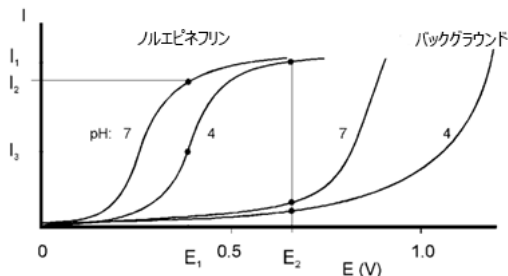
電気化学検出は、その他のほとんどの LC 検出法とは異なり、反応は検出セルで起きます。反応動力学によって、温度が上昇すると、酸化/還元反応速度が高まります。ただしこれは分析種だけでなく、バックグラウンド電流や起こりうる干渉にも当てはまります。したがって、温度上昇によって自動的に検出が改善するわけではありません。安定したベースラインと再現性のある検出条件には、温度が一定であることが必須です。

図 9-5: LC-EC における化合物 X と Y の選択性は、ピーク高さの差が最も大きな作動電位を選択することで最適化されます。



電気化学反応は pH の影響を受けます。ノルエピネフリンの場合、I/E 曲線は高 pH で低電位にシフトします。作動電位が高く (E_2)、シグナル拡散が制限されている場合、pH が上昇してもピーク高さの上昇はわずかです。作動電位が低く (E_1)、シグナル拡散が制限されていない場合、高 pH ではシグナルが大きく増大します。いずれの場合も、バックグラウンド電流は高 pH で増加します。

図 9-6: pH が高いほど、ノルエピネフリンの I/E 曲線は左にシフトします。



反応動力学から、電気化学検出が質量流量に依存することが予測されます。LC-EC で LC フローを停止すると、分析種は完全に酸化され、シグナルは急速に低下します。これは、流量が時間的ピーク幅と分析時間だけでなく、ピーク高さにも影響することを意味しています。また、バックグラウンドシグナルは流量の変動の影響も受けます。脈流のない溶媒送液システムを使用することが重要です。

9.5 流体力学ボルタモグラムの構築

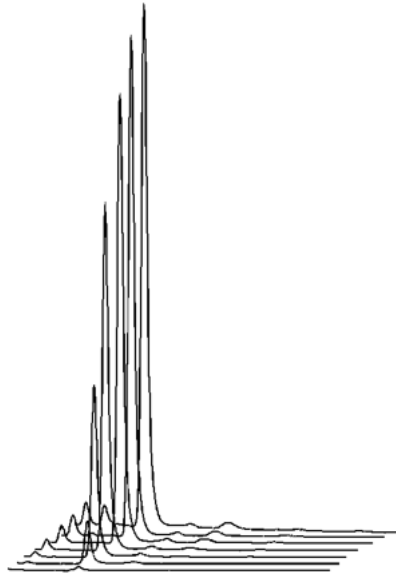
流体力学ボルタモグラムを取得する前に、クロマトグラフィー条件を最適化する必要があります。次に、以下の手順を実行します。

1. 移動相中に 1 ~ 100 $\mu\text{mol/L}$ の濃度の分析種を含む溶液を調製します。
2. 電気化学検出器は、高電位 DC モードで安定化します。安定化後、検出器 (I-cell) のディスプレイからバックグラウンド電流を読み取り、ノイズを測定します。
3. 化合物を注入することで、分析を開始します。高い作動電位でシグナルが得られない場合には、その化合物は電気化学的に活性ではないと結論することができます。その場合、化合物の誘導体化が選択肢になるかもしれません。

4. ピークを測定すると、作動電位が 50 mV または 100 mV 低下し、最低電位設定になるまで、手順 2 ~ 4 が繰り返されます。
5. ピーク高さとバックグラウンド電流が、作動電位に対してプロットされます。

最高感度を得られる作動電位は、作動電位に対して S/N 比をプロットすることで得られます。

図 9-7: ノルエピネフリンの流体化学ボルタモグラムの構築クロマトグラムは 1.0 V (背面) ~ 0.4 V (前面) の範囲のセル電位で、100 mV 刻みで取得されます。



10 3465 検出器の仕様

以下のページでは、3465 検出器の仕様を説明しています。

10.1 環境、寸法、重量、電源要件

動作温度	10 ~ 35 °C (室内使用のみ)
保管温度	-25 ~ +50 °C
湿度	20 ~ 80% RH
安全性と EMC	CE (CB スキーム)、UL、CSA (cMETus 承認)
装置グループとクラス	グループ 1、クラス B
設置カテゴリー	II
汚染レベル	2
寸法	43 (D) × 22 (W) × 44 (H) cm = 16.9 インチ (D) × 8.7 インチ (W) × 17.3 インチ (H)
重量	14.4 kg (32 ポンド)、フローセルおよびカラムなし (SSC バージョン)
インストール	平らで滑らかな表面に直立させて設置します。検出器の下にはスペースを空けてください。
電源の要件	100-240 VAC、50/60 Hz、260 VA、自動検知
メインヒューズ	2.5 AT / 250 V、5 × 20 mm、IEC 60127-2 安全上の理由から、その他の内部ヒューズや回路遮断器にオペレーターはアクセスできません。Waters の認定作業員のみが交換できます。メーカー純正のヒューズのみを使用してください。

注: 最適な分析性能のために、Waters ではラボの周囲温度を 20 ~ 25 °C、かつ一日を通して ±2 °C 以内で一定に保つことを推奨しています。最適なオープン性能のために、オープンの温度を周囲温度よりも最低 7 °C 高く設定する必要があります。

10.2 3465 全般

操作モード	DC、PULSE、PULSE 2、SCAN
-------	-----------------------

その他のモード	CONFIG、DIAG、SERVICE
センサー	1 フローセル (SCC)、最大 2 フローセル (DCC)
オートゼロ	キーボード、背面パネル TTL、またはリモート PC 制御 (LAN) によるトリガー
最大電流補正 (オートゼロ)	25 nA ~ 2.5 mA (DC およびパルスモード)、設定範囲によって異なる
オフセット	最大出力電圧の +50% から -50%、5% 刻み
PC 制御	LAN ポート (USB サービスポート) を介したパラメータ制御とデータ取り込み
内蔵ソフトウェア	フラッシュテクノロジー、PC (USB) 経由でアップグレード可能
オープン	周囲温度より 7 °C 高い温度 ~ 60 °C、精度 0.5 °C、安定性 0.1 °C。カラムとフローセルに対応
背面パネルのコネクター	1 × IEC インレット (メイン)、1 × USB B、1 × RJ45 LAN、1 × 9 ピン sub-D オス (バルブ)、1 × 9 ピン sub-D メス (アナログ出力)、1 × 25 ピン sub-D メス (デジタル I/O)
アナログ出力 (DAC)	-1 ~ +1 V フルスケール (16 ビット D/A コンバーター経由)
アナログ出力 (I/E)	-2.5 ~ +2.5 V フルスケール (未処理 I/E コンバーター信号)
デジタル I/O (HW)	2 × リレー、5 × TTL 出力 (CMOS 3.3V 論理)、13 TTL 入力 (プログラマブル)、1 × GND
プログラマブル I/O 機能	セルオン、セルオフ、オートゼロ、開始、オーバーロード、リレー、補助
バルブ制御	シリアルケーブル経由の VICI Valco 2 ポジション電動バルブ (E2CA, EHCA)、手動バルブ、1 × 注入マーカ-出力

10.3 3465 DC モード

範囲	10 pA ~ 200 µA (1、2、5 刻み)
フィルター (ADF)	RAW (100 Hz)、オフ (10 Hz)、10 ~ 0.001 Hz (1、2、5 刻み)
電位 (Ec)	-2.50 V ~ + 2.50 V (10 mV 刻み)

データレート	1 - 100 Hz (1、2、5 刻み、フィルター設定によって異なる)
ノイズ	2 pA 未満、ダミーセル付き (負荷 300 M Ω /470 pF)、1 nA 範囲、フィルターオフ、Ec +800 mV、温度 35 °C。

10.4 3465 パルスモード

範囲	10 nA ~ 200 μ A (1、2、5 刻み)
フィルター (ADF)	0.5 ~ 0.001 Hz (1、2、5 刻み) オフ: 未処理データ用
電位 (Ec)	-2.50 V ~ + 2.50 V (10 mV 刻み)
データレート	1/ (パルス持続時間) Hz
波形	最大 5 つの電位ステップ
パルス時間 (t1~t5)	t1: 100 ms ~ 2000 ms。t2、t3、t4、t5: 0 ~ 2000 ms (10 ms 刻み)
サンプリング時間 (ts)	20 ms ~ [t1 - 60] ms

10.5 3465 パルスモード 2

範囲	10 nA ~ 200 μ A (1、2、5 刻み)
フィルター (ADF)	0.5 ~ 0.01 Hz (1、2、5 刻み) オフ: 未処理データ用
電位 (Ec)	-4.90 V ~ + 4.90 V (10 mV 刻み)
データレート	1/ (パルス持続時間) Hz
波形	最大 30 個の時間電位 (t, E) 座標と 4 秒の最大パルス持続時間で自由にプログラム可能なマルチステップ波形。タイムポイントは 10 ms 刻み。
サンプリング時間	サンプリング間隔は、自由にプログラム可能で、開始マーカーと終了マーカーで定義されます。

10.6 3465 スキャンモード

範囲	10 nA ~ 200 μ A (1、2、5 刻み)
----	--------------------------------

電位 (Ec)	-2.50 V ~ +2.50 V (10 mV 刻み)
データレート	1 Hz
スキャンレート	1 - 100 mV/秒 (1、2、5 刻み)
サイクル	ハーフ、フル、連続

11 背面パネル I/O

本章では、すべての背面パネル機能について説明します。3465 検出器には、主電源入力以外に、背面パネルに通信、データ出力、I/O 用の 5 つのコネクタがあります。

図 11-1: 3465 検出器の背面パネル



11.1 USB B コネクター

USB を介したシリアル装置コントロール用 USB タイプ B コネクター（サービス用途専用）：

- FTDI (Future Technology Devices International Ltd) の FT232R チップを使用した USB-シリアル変換 UART インターフェイスに基づく
- FT232R は USB 2.0 仕様に完全準拠している
- 固定通信ボーレート：921600 bps
- USB を介した通信は、ブートローダー FW アップロードユーティリティのみを使用した装置のソフトウェア (FW) アップグレードに使用されます。

11.2 LAN コネクター

LAN を介したシリアル装置制御用の RJ-45 バス :

- Lantronix 装置インストーラソフトウェアユーティリティーを介した Xport のネットワーク構成
- 固定通信ボーレート : 921600 bps
- LAN を介した通信が、パラメトリック装置の制御とデータ取り込みに使用される
- 10Base-T または 100Base-TX (自動認識) シリアル-Ethernet 接続

注: LAN を介した通信を確立するには、背面パネルの主電源スイッチを使用して検出器を起動する際に LAN ケーブルが接続されている必要があります。起動時に通信ケーブル (LAN または USB のどちらか) がない場合、USB 経由の通信が有効になります (デフォルト)。

LAN を介した通信の構成と設定の詳細については、インストールのセクションを参照してください。

11.3 デジタル I/O コネクター

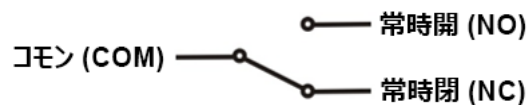
検出器には 25 ピンのデジタル I/O コネクターである XE「デジタル I/O コネクター」が 1 つあり、外部装置の制御 (または外部装置による制御) が可能です。I/O コネクターには 18 の TTL 接点 (5 つの出力と 13 の入力、3.3 V CMOS 論理)、2 つのリレー (接点閉鎖)、1 つの接地 (GND 接続) が含まれます。

11.3.1 TTL 入力および出力

既定では、TTL 入力および出力は高 (3.3 V) です。TTL 入力はレベルトリガーで、接点には最低 100 ms の TTL 低パルス期間が必要です。複数回の動作が必要な場合、次のパルスは 100 ms TTL 高の後に与える必要があります。入力が低のままだと、1 回の動作のみ起こります。

11.3.2 リレー

3465 検出器には、自由にプログラムできる接点リレー出力が 2 つあります。



- リレー 1 : ピン 1 通常閉、ピン 2 通常開、ピン 3 コモン
- リレー 2 : ピン 4 通常閉、ピン 5 通常開、ピン 6 コモン

これらの接点リレー出力の最大定格は 24 VDC (電圧の切り替え) と 0.25 A です。

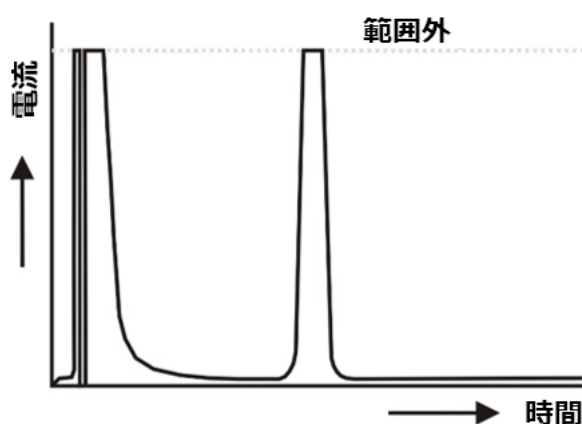
11.3.3 Aux

3465 検出器には 4 つの自由にプログラム可能な TTL 出力 AUX1 ~ AUX4 (ピン 7 ~ 10) があります。これらの接点はデフォルトで「高」3.3 V (非アクティブ) です。アクティブな場合、ステータスは「低」0 V です。

11.3.4 オーバーロード

オーバーロード出力 (ピン 11) を使用して、クロマトグラフィー分析中にセル電流が範囲外になるかを監視できます。セル電流 I_{cell} が測定が実行される電流範囲を超えると、「Out of range」(範囲外) エラーメッセージが表示されます。

図 11-2: セル電流が最大電流レベルを超え、シグナルが「Out of range」(範囲外) のクロマトグラムの例



注: 範囲外 (オーバーロード) は、サンプル中の分析種濃度を定量するときに、不安定な結果につながる可能性があるため、その状況を認識することが重要です。

例えば、分析種ピークの記録中にセル電流が範囲外となった場合、ほとんどの場合で、ピーク頂点が平らになり、エッジで非常に急激に平らな頂点に移行することで容易に認識することができます。

デフォルトでは、オーバーロード出力のステータスは「高い」3.3 V です。セル電流のステータスが「範囲外」の場合、セル電流が測定範囲内の値に戻るまで、オーバーロード出力は「低い」0 V ステータスに変わります。オーバーロード出力 (ピン 11) は構成可能な I/O の 1 つです。

図 11-3: オーバーロード出力

<input checked="" type="checkbox"/> P 1 1 (O V L D) = 1	<input type="checkbox"/> P 1 8 (A Z E R O) = 1	I O
<input type="checkbox"/> P 1 2 (C - O N) = A L L	<input type="checkbox"/> P 2 1 (S T A R T) = A L L	
<input type="checkbox"/> P 1 5 (C - O F F) = 2		
P R E V		

構成可能な I/O は CONFIG メニューのサブメニューである IO メニューからプログラムできます。デフォルトでは、オーバーロード出力はセル 1:「P11 (OVLD) = 1」に割り当てられます。これはセル 1 のセル電流が範囲外の場合にのみ、オーバーロード出力ステータスが「低い」0V に変わることを意味します。3465 検出器に存在するその他のすべてのセルでは、「範囲外」の状態では、ピン 11 で応答がトリガーされません。

ピン 11 (3465 検出器 TCC を使用) の構成では、次のオプションが選択できます。

P11(OVLD) = 1、セル 1 に対してのみオーバーロード出力有効

P11(OVLD) = 2、セル 2 に対してのみオーバーロード出力有効

P11(OVLD) = 3、セル 3 に対してのみオーバーロード出力有効

P11(OVLD) = オーバーロード出力無効

P11(OVLD) = All (全て) *、存在するセルすべてに対してオーバーロード出力が有効

*このオプションを選択すると、3465 検出器に存在するすべてのセルに対して、オーバーロード出力が有効になります。任意のセルのセル電流が範囲外になると、オーバーロード入力ピン 11 が有効になります。

11.3.5 セルオン、セルオフ

3465 検出器にはセルをオンにするための 3 つの TTL 入力 (ピン 12-14) とセルをオフにするための 3 つの入力 (ピン 15-17) があります。この入力コマンドを使用することで、例えばタイマーを使って朝早くフローセルをオンにし、安定化させることができます。2 つの入力 (ピン 12 とピン 15。それぞれセルオンとセルオフ) は IO メニューで設定可能です (オーバーロード出力については前の章を参照)。これらの入力の構成設定は、1、2、3、4、5、'、および「すべて」です。「すべて」が選択されている場合、対応する入力トリガーされると、3465 検出器に存在するすべてのセルがオンまたはオフになります。

11.3.6 オートゼロ

3465 検出器には、オートゼロセル電流が利用できる 3 つの TTL 入力 (ピン 18 ~ 20) があります。これらの入力をトリガーすると、オートゼロコマンドの外部有効化が可能になります。この機能は「I-cell」が表示されている場合にのみ有効です。1 つのオートゼロ入力 (ピン 18) は IO メニューで設定できます (オーバーロード出力については、前の章を参照)。この入力の構成設定は、1、2、3、4、5、'、および「すべて」です。「すべて」が選択されている場合、入力がトリガーされると、3465 検出器に存在するすべてのセルのセル電流が 0 になります。

11.3.7 3465 開始

3465 検出器には 4 つの TTL 入力 (ピン 21 - 24) があり、データ取り込みの開始および/またはスキャン開始に利用できます。1 つの開始入力 (ピン 21) は IO メニューで設定して使用できます。例えば All (すべて) が選択されている場合、1 つのトリガー入力のみを使用してすべてのセルのデータ取り込みを同時に開始できます。

注: 製造メーカーは、関連する安全基準を満たしていないデバイスに本装置を接続することで生じた直接的または間接的な損傷について責任を負いません。

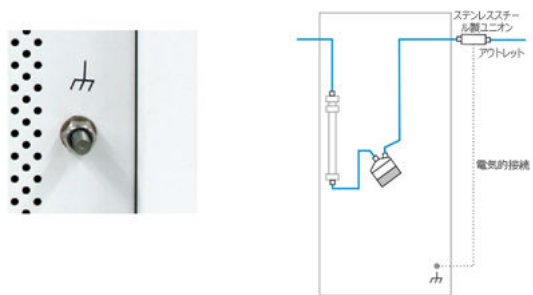
図 11-4: デジタル I/O ボードとケーブル



11.4 シャーシ接地用スタッド

シャーシ接地用スタッドは、電源供給コンパートメントの通気孔の隣、右下の背面パネルにあります。この接地用スタッドは、装置の中央接地点に接続されており、例えば、フローセルアウトレットを外部の電氣的干渉からシールドするため（ノイズの問題のトラブルシューティング）、または電気化学検出器と直列に接続されているその他の装置からフローセルをシールドする目的で使用できます。

図 11-5: 左側 : 3465 検出器の背面パネルの接地スタッド。右 : 溶媒アウトレットチューブを接地して、フローセルをシールドする例



注: シャーシの接地スタッドは、安全接地用ではなく、シールド目的専用としてください。

12 トラブルシューティング

装置の操作中に問題が発生した場合は、本章の情報が問題の特定および解決に役立つことがあります。

エラーは次の 2 つのタイプに分類されます。

- 装置エラー
- 分析の問題

本章では両方のタイプのエラーについて説明します。このトラブルシューティングセクションの指示に従っても問題が解決しない場合は、最寄りの販売店にご連絡ください。

12.1 装置エラー

偶発的な障害状態は、どの装置でも発生することがあります。3465 検出器は、いくつかのハードウェア障害状態についてエラー番号と簡単な説明を含むエラーメッセージを生成します。エラーメッセージは装置の LCD ディスプレイに表示されます。

表 12-1: エラーメッセージ

エラー	メッセージ
11	Checksum error (チェックサムエラー)
12	Temperature sensor 1 error (温度センサー 1 エラー)
13	Disconnect flow cell x (フローセル x 接続切断)
14	制御基板 SDRAM エラー
20	センサーボード未検出
23	ヒーター故障 <ul style="list-style-type: none">• 直ちに装置の電源を切る• 電源コードを抜く• 修理を依頼する



警告: やけどを防ぐため、実際の温度が 70 °C を超える場合には、検出器の電源を切ってください。高温になるため、オープンコンパートメント内の金属部品には触れないでください。サービスについては製造メーカーまたは担当者にお問い合わせください。装置の修理を行う前に、装置の電源を入れないでください。

定期的にメンテナンスを行ってください。エラーのいずれかが発生した場合には、詳細な指示について最寄りの販売店にお問い合わせください。装置の電源が入らない場合には、以下の対処法を参照してください。

表 12-2: 検出器が応答しない

考えられる原因	対処法
電源が供給されていない	線間電圧設定を確認し、電源コードを差し込みます
電源スイッチがオフ	(背面パネルにある) 電源スイッチをオンにします
ヒューズ不良	ヒューズを交換します
主電源電圧の不一致	線間電圧を確認します



警告: 感電を防ぐために、指定された定格内の線間電圧で接地された電源に装置を接続してください。

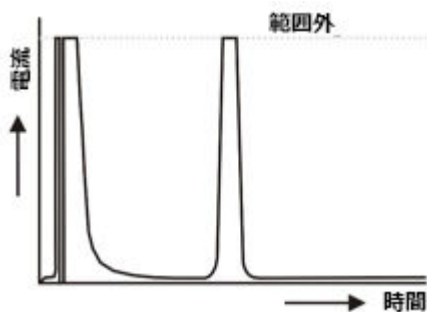
装置は、測定中に LCD 画面または PC 制御ソフトウェアに次のメッセージを表示することがあります。

表 12-3: メッセージ

メッセージ	推奨
01 Out of range (範囲外) ^a	出力が +1.0 V 超か -1.0 V 未満です。[AZERO] を押すと、適切な読み取り値が再度得られることがあります。得られない場合、オートゼロ機能は、バックグラウンドセル電流を補正できません。推奨: [SETUP] (セットアップ) メニューで感度の低い範囲を使用します。
02 PAD overload (PAD オーバーロード)	パルスモードの充電電流が範囲外です。[AZERO] を押すと、適切な読み取り値が再度得られることがあります。得られない場合、パルス設定を変更 (t1 を増やす) か、感度の低い範囲を使用することを推奨します。

a. セル電流 I_{セル} が装置が実行する測定の電流範囲を超えると、「Out of range」(範囲外) エラーメッセージが表示されます。

図 12-1: セル電流が最大電流レベルを超え、シグナルが「Out of range」(範囲外) のクロマトグラムの例



サンプル中の分析種濃度を定量するときに、不安定な結果につながることもあるため、範囲外 (オーバーロード) の状況を認識することが重要です。

12.1.1 電流補正後の不規則なセル電流値またはオフセット

不安定または変動している電流シグナル（ベースライン）に対してオートゼロ、オフセット、または範囲の変更を開始すると、一貫しない電流値または一貫しない電流のオフセットになることがあります。オートゼロ、オフセット、または測定範囲の変更により、実際のセル電流に基づいて、検出器の内部計算手順がトリガーされます。この計算は反復プロセスです。セル電流は計算プロセス中に複数回測定されます。計算プロセス中のセル電流が不安定な場合には、これによってエラーが生じることがあります。

注: エラーを回避するために、セル電流が安定していない、またはベースラインが安定していない場合には、オートゼロ、オフセット、または範囲の変更を実行しないでください。

この種類のエラーが発生した場合には、STAT 画面または CDS コントロールソフトウェアで補正をオフ (Comp = OFF) に設定してください。バックグラウンド電流が安定化するまで待ち、オートゼロを再度実行します。

CDS ソフトウェアの LC メソッドでオートゼロアクションを使用してイベントテーブルをプログラムする場合、信号が安定しているクロマトグラムの部分で、オートゼロをプログラムするようにしてください。オートゼロのプログラミングは、分析開始時、保持時間中（保持されないピーク/溶媒ピークが溶出する前）、または分析終了時を推奨します。

12.2 分析のトラブルシューティング

分析の問題（シグナルの損失、ノイズレベルの増加、高セル電流、感度低下など）は、どんな UPLC-ECD システムでも発生する可能性があります。原因の特定は難しい場合があり、問題の原因を特定するために複数のチェックが必要になることがあります。最初のステップは、問題が 3465 検出器なのか UPLC システム内にあるかを判断することです。このために 2 つの基本的なチェックを実行します。

- ダミーセルテスト
- 送液停止テスト

ダミーセルテスト：次のセクションで説明するダミーセルテストの結果は、その問題が検出器ハードウェア（エレクトロニクス）が原因かどうかを示します。

送液停止テスト：送液停止テストは、問題が電気化学的フローセルにあるか、それとも UPLC システム内（例えばポンプ、オートサンプラー、パルスダンパー、カラム、移動相など）にあるかを判断します。

12.3 ダミーセルテスト

12.3.1 外部ダミーセル

外部ダミーフローセル (700001943) はトラブルシューティング目的および保守点検用にすべての 3465 検出器に付属しています。ダミーセルテストは A/D コンバーターと組み合わせた LCD ディスプレイまたは Empower ソフトウェアからスタンドアロンで実行できます。ダミーセルテストに成功すると、セルケーブルを含むコントローラーが正しく機能していることが確認されます。ダミーセルを使用したノイズ測定の結果が仕様内である場合、トラブルシューティング手順でコントローラーが排除されます。

図 12-2: 外部ダミーフローセルの写真



ダミーフローセルは並列の 300 MΩ の抵抗 (R) と 0.47 μF のコンデンサー (C) で構成されています。電流はオームの法則 ($V = I \times R$) に従って、抵抗で測定されます。したがって、800 mV の作動電位では、電流値は約 2.67 nA となります。この理想値のわずかな差は、抵抗の公差 ($\pm 1\%$) によるものです。コンデンサーは「ノイズ発生器」として機能し、実際に理想的な UPLC セットアップで適切に機能する VT-03 フローセルの静電容量に似ています。ダミーがフローセルと同じ位置にある完全に閉じられたファラデーシールド内にあり、コントローラーのフィルターがオフに設定されている場合、ダミーを介して生成されるノイズは 2 pA 未満であることが必要です。

表 12-4: ダミーセルテスト設定

パラメーター	設定
セル電位	800 mV
オープン	35 °C、安定
フィルター	オフ
範囲	1 nA/V

テスト基準：

- $I_{\text{cell}} = 2.67 \pm 0.05 \text{ nA}$
- ノイズ 2 pA 未満

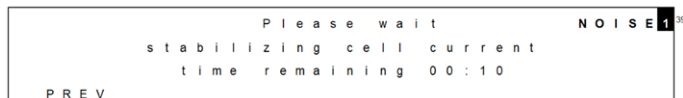
注: ダミーセルテストの結果（セル電流とノイズ）は、前記のテスト基準内であることが必要です。現在の値（Iセル）とノイズが基準内にはない場合には、検出器ハードウェアに問題がある可能性を示しています。最寄りの代理店に相談してください。

12.3.2 内部ダミーセル

3465 検出器には、「内部ダミーセル」テストを実行するオプションも提供されています。これは電子回路基板（増幅回路）の性能のみを点検するため、セルのケーブルや外部ダミーフローセルは除外されます。[MAIN]（メイン）画面から [DIAG]（診断）を選択して [DIAG]（診断）画面に入り、[NOISE]（ノイズ）を選択しま

す。これにより [NOISE] (ノイズ) 画面のタイマーが有効になり、5 分間の安定化後にオートゼロが作動し、ダミーセルテストの準備ができます。内部ダミーセルのノイズは、出力で測定できます。外部ダミーセルと同じく、ノイズは 2 pA より良好である必要があります。[NOISE] (ノイズ) 画面の検出器設定は、オープン温度を除き、外部ダミーセルテストと同じです。温度がオフです。

図 12-3: [NOISE] (ノイズ) 画面 1



[NOISE] (ノイズ) 画面には、セル電流と出力電圧が表示されます。

図 12-4: [NOISE] (ノイズ) 画面 2



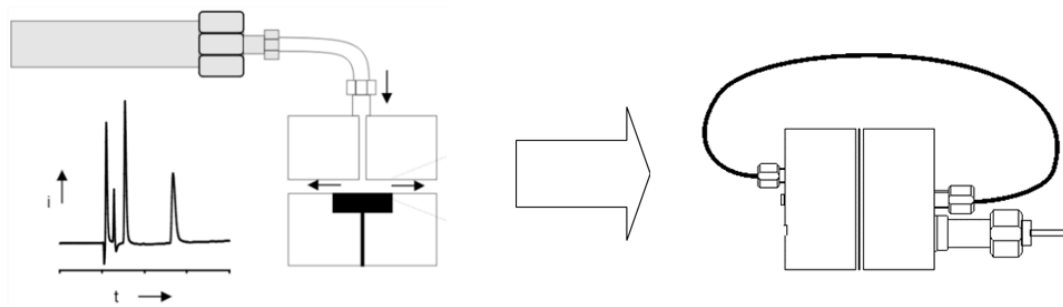
12.4 送液停止テスト

送液停止テストは、問題がフローセルによるものか、他の UPLC システム内のものかを調べるための基本的なテストです。

以下のステップを実行して、送液停止テストを実行します。

1. UPLC ポンプをオフにします。
2. カラムアウトレットからチューブ接続を外します (下図を参照)。

図 12-5: カラムアウトレット

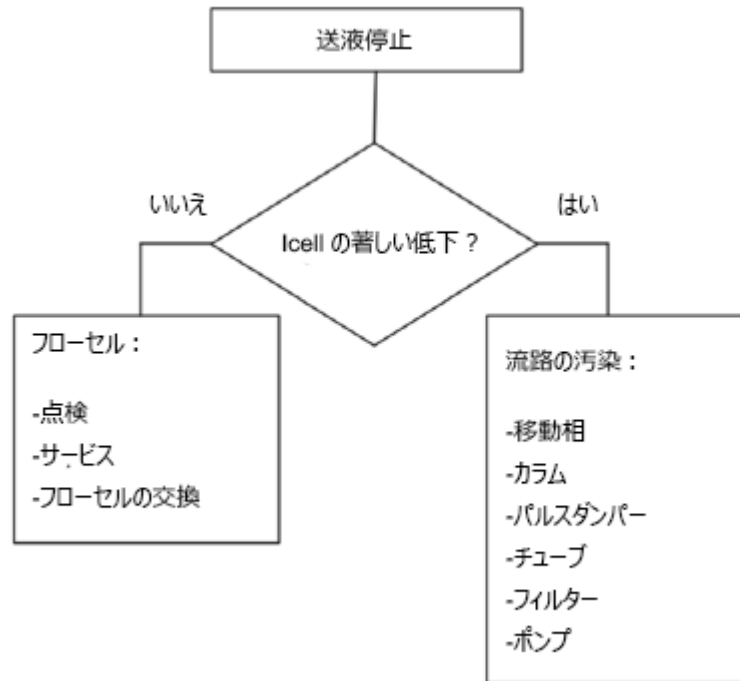


3. フローセルからアウトレットチューブを外します。
4. チューブ (フローセルのインレットに接続されているチューブ) の他端をフローセルアウトレットに接続します。
5. これで、フローセルの流路は残りの LC システムから完全に切り離されました。
6. (サンプル注入なしの) 分析を記録して、バックグラウンドセル電流 (I_{cell}) とノイズを測定/評価します。
7. 得られたセル電流とノイズの値を、ポンプをオンにして送液停止する前に観測された値と比較します。

結果：

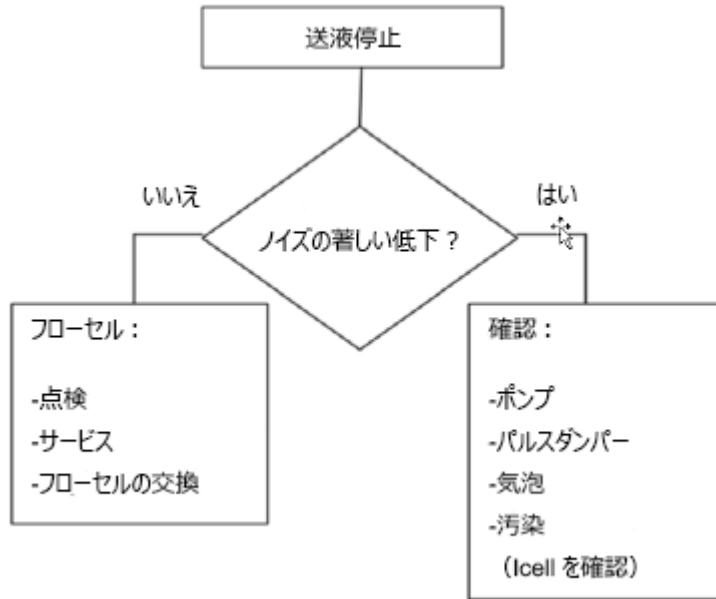
Icell：Icellの大きな低下（例えば50%以上の低下）が観察された場合、問題はフローセルに関連するものではなく、他のLCシステム内に起因することを示します。バックグラウンド電流が高くなる最もよくある理由は、移動相中の電気化学的にアクティブな汚染、カラムブリード、パルスダンパーの漏れです。これらの原因は、移動相を交換するか、カラムやパルスダンパーなどを切断し、セル電流を再評価することで、体系的に排除できます。

図 12-6: Icell 送液停止



ノイズ：ノイズの大きな低下のみが観察される場合、それはポンプの問題（チェックバルブの不具合、ポンプヘッド内の気泡、圧縮の問題またはシールリーク）の徴候であることがあります。

図 12-7: ノイズ - 送液停止



注: ノイズやセル電流に大きな低下が観察されない場合、セルを修理または交換します。それでも問題が解決しない場合には、最寄りの担当者にお問い合わせください。

12.4.1 分析の問題に対して考えられる解決策

分析問題は、温度や不安定なサンプルなど、外的な影響によっても引き起こされる可能性があることに注意してください。アプリケーションがこれまで問題なく実行されており、システムに変更が加えられていないことを確認してください。分析問題に対するいくつかの原因と考えられる解決策を以下にリストします。さらにサポートが必要な場合は、最寄りの担当者にお問い合わせください。

表 12-5: 検出器が応答しない

考えられる原因	対策
電源が供給されていない	線間電圧の設定を確認し、電源コードを差し込みます
電源スイッチがオフになっている	(背面パネルにある) 電源スイッチをオンにします
ヒューズ不良	ヒューズを交換します
主電源電圧の不一致	線間電圧を確認します
セルが切断されているか、電源がオフになっている	接続を確認します
出力が切断された	接続を確認します
WE が汚れている	WE をクリーニングします

表 12-6: 高セル電流

考えられる原因	対策
バッファが汚染された	バッファを交換します。バッファを再利用しないでください
高 WE 電位	可能な場合は電位を最適化します。より小さい WE 直径を使用します
REF の塩橋が飽和していない	湿らせた KCl 結晶を再充填します
以前の分析からのピークが保持されている	これらの（非常に）幅が広いピークの溶出を待ちます
カラムが「ブリード」している	カラムを交換します
バッファ中の高 Fe ²⁺ 量	バッファに EDTA を添加し、金属部品を 15% HNO ₃ ですすぎます

表 12-7: ノイズのあるベースライン

考えられる原因	対策
REF の塩橋が飽和していない	飽和した KCl を再充填し、湿らせた KCl 結晶を添加します
REF またはセル内に気泡がある	気泡を除去し、移動相を継続的に脱気します
温度がゆっくりと変動する	検出器セルを分離し、オープン温度を設定します
WE が汚れている	WE をクリーニングします
REF またはセルがリークしている	接続部を慎重に締め付けます

表 12-8: 感度の低下（低 S/N 比）

考えられる原因	対策
きたないサンプルにより WE が汚れている	可能な場合は WE を洗浄します。サンプルを希釈します
セル電位が低すぎる	電位を最適化します
バッファが汚染された（高い I _{cell} ）	バッファを交換します。バッファを再利用しないでください

表 12-9: 出力の飽和

考えられる原因	対策
REF の損傷	予備の REF を確認し、必要に応じて交換します
WE の損傷	セルブロックを交換します
セルが正しく接続されていない	接続を確認します（REF：黒、WE：赤、AUX：青）

表 12-9: 出力の飽和 (続き)

考えられる原因	対策
セル電位が高すぎる	セル電位を最適化します

表 12-10: ベースラインの変動

考えられる原因	対策
ポンプの誤動作 (通常パターン)	ポンプ (シール、バルブ) を確認します
セルボルトが締め付けすぎられている	セルボルトを調整し、ポンプ圧力を確認します
セルまたは REF 内に気泡がある	REF をメンテナンスします
温度の変動	オープン温度を設定します
バッファーが汚染された (高い Icell)	バッファーを交換します。バッファーを再利用しないでください
WE が汚れている	WE をクリーニングします
バッファー中の高 Fe ²⁺ 濃度	EDTA を添加し、H ₃ PO ₄ で金属部品を表面安定化します

13 検出器のアクセサリ

13.1 検出器アクセサリキット

電気化学検出器には、複数の部品が付属しています。完全な部品リストについては、納品書を確認してください。

表 13-1: アクセサリキット (シングルセル ECD - 200000485、デュアルセル ECD - 200000492) 3465 検出器

品番	説明
700001943 ^a	外部ダミーフローセル
700001945	カラムクランプ、12 mm
700013160 ^a	SenCell セルクランプキット
700001004	ヒューズ、2.5 AT 250 V
700013076	LAN (UTP) ケーブル、クロスタイプ、3 m
700013077	USB ケーブル、A-B、3 m
700013074	I/O 接続ボード
700013075	I/O ケーブル 25M-25M、1.8 m
700013073	出力ケーブル、D9 オス - オープン、2 m
700013078 ^a	セルケーブル

a. デュアルセル ECD では、700001943、700013160、700013078 の数量は 2 個です。

これらおよびその他の 3465 検出器部品またはフローセルについては、www.waters.com/wqp の「グラフィカル 部品検索」を参照してください。

13.2 オプションの AD コンバーターケーブル

他社製の (U)HPLC システムのいくつかの種類 ADC コンバーターには、専用の出力ケーブルが用意されています。これらのケーブルを使用すると、3465 検出器データ出力 (アナログ信号) と AD コンバーターを簡単に直接接続できます。

図 13-1: 部品 700013073 - 3465 検出器 SCC 出力ケーブル D9



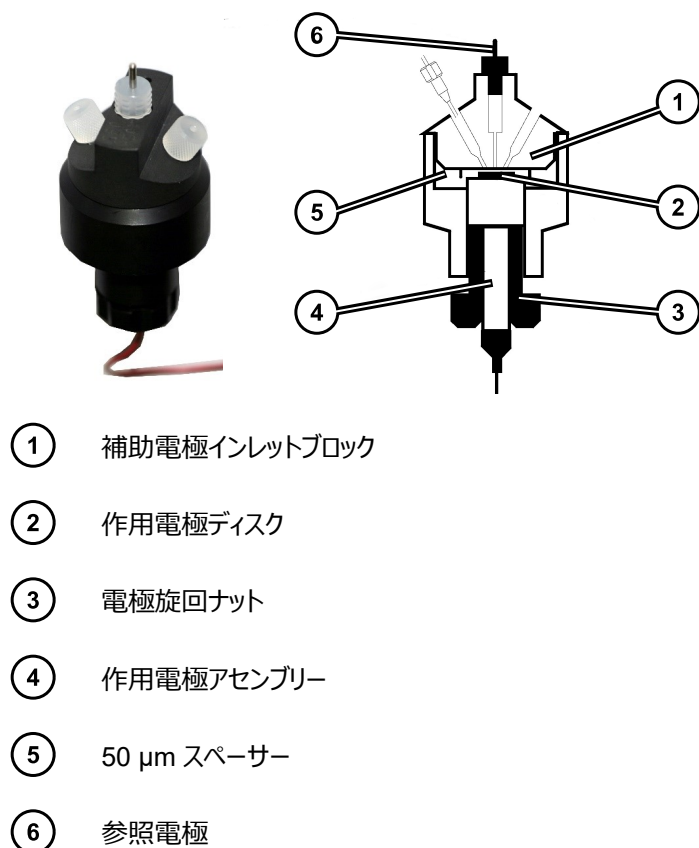
14 FlexCell

14.1 FlexCell

14.1.1 はじめに

FlexCell は有効容量がわずか 0.5 μL の標準およびマイクロボア LC-EC で分析するために開発されました。FlexCell はさまざまな作用電極材料で利用でき、簡単に交換可能であるため、さまざまなアプリケーションを実行するための最大の柔軟性が得られます。また、作用電極材料が電気化学的に消耗するアプリケーションでは、簡単に交換できるオプションが有利です。作用電極の交換は、わずか 1 分で完了します。

図 14-1: FlexCell

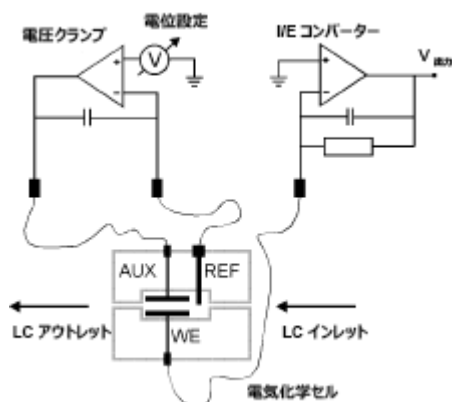


14.1.2 3 電極構成

FlexCell では 3 電極構成が使用されています (図 14-2 : 3 電極構成の電気化学セルの概略図 (101 ページ))。作動電位は、作用電極 (WE) と補助電極 (AUX) の間で設定されます。補助電極は、電極の分極効

果を補正するための電子フィードバック回路である「電圧クランプ」によって、参照電極 (REF) と同一の精密に規定された電位に保たれます。仮想接地が保たれている作用電極では、電気化学反応が起こります（つまり、作用電極で電子が移動します）。この結果、特殊なタイプのオペアンプである I/E コンバーターに電流が流れます。出力電圧は、インテグレーター、レコーダーまたは AD コンバーターによって解析され、クロマトグラムが生成されます。

図 14-2: 3 電極構成の電気化学セルの概略図



本質的に、酸化/還元反応は 2 つの電極を使用するだけで十分です。しかし、3 電極構成には、2 電極構成と比べて、いくつかの利点があります。

- 作動電位が補助電極と作用電極にのみ印加された場合（参照電極なし）、電極の分極効果により作動電位が継続的に変化し、結果的に動作状態が非常に不安定になります。
- 作動電位が参照電極と作用電極にのみ印加された場合（補助電極なし）、作動電位は非常に適切に規定されたものになります。しかし、参照電極の電位は、流れる電流が非常に微弱な場合（ピコアンペア）にのみ適切に規定されるため、ダイナミックレンジが非常に限定されます。

3 電極構成はこの 2 つの構成の良いところを組み合わせています。参照電極は作動電位を安定させ、補助電極は大きな電流を供給できます。その結果、3 電極システムは大きなダイナミックレンジを誇ります。

14.1.3 要件と制限

14.1.3.1 作動溶液中のイオン

3 電極構成が機能するためには、フローセル内の溶液の電気抵抗が低いことが必要です。これは、フローセルに最低 10 mM のイオンを含む作動溶液を通すことで得られます。



警告: セルがオンのときには、フローセルを流れる溶液に最低 10 mM のイオン強度が必要です。

移動相にイオンが含まれている（通常は pH バッファー）か、ポストカラム設定でイオンが添加されるかのどちらかです。フローセルを流れる溶液にイオンが存在しない場合、フィードバックループが不安定になり、電極が損傷する可能性があります。フローセルにまだ充填されていない（空気の電気抵抗が高い）場合、またはイオンを含まない溶液がフラッシュされている場合には、セルをオフにしてください。

14.1.3.2 作動溶液中の有機物

セルの有効容量は、間にスパーサーが入った状態で作用電極がインレットブロックを押すことで決まります。有機溶媒を 50% 以上含む溶液をフローセルに通すと、有機溶媒により溶液がスパーサーの下でクリープするため、漏れの発生が増加します。このようなアプリケーションでは、異なるセル設計が適しています。

14.1.4 作用電極

14.1.4.1 さまざまな WE 材料

作用電極の表面は、化学反応が起こる場所です。これは作用電極の材料に特定の要求を課します。WE は電気化学的に不活性な材料でできている必要があり、非常に適切に規定された平坦な表面を持ち、目的の分析種に対して適した I/E 特性が必要です。ノイズレベルは電位とともに増加するため、理想的には、低い作動電位で高いシグナルが得られます。

FlexCell には次のさまざまな作用電極材料が用意されています：ガラス状炭素、金、銀、プラチナ、ホウ素ドープダイヤモンド (BDD)、銅。通常のほとんどのアプリケーションでは、ガラス状炭素が作用電極の材料に適しています。一部の成分は、特定の材料で最適に検出されます。例えば、ヨウ化物の分析は、銀の作用電極で行うのが最適です。この反応は非常に低い作動電位 (1 mV) ですでに起きているため、非常に高い選択性が得られます。このため、サンプルの前処理をほとんど行うことなく、尿中のヨウ化物を同定できます。

14.1.4.2 アプリケーション

次の表は、さまざまな作用電極材料の一般用途を示しています。材料が異なると、作動電位の限界も異なります。高い正の作動電位では、移動相の水が電気分解され、バックグラウンド電流とノイズが大きく増加します。負の電位では、水素イオンが水素（気体）に容易に還元されるため、白金電極の使用が非常に制限されます。金属電極の場合、金属酸化物の形成が酸化測定実行の制限要因になります。

表 14-1: 様々な作用電極 (WE) 材料の特徴

WE 材料	作動電位の制限、対 Ag/AgCl (V) 比				アプリケーション例
	アルカリ性		酸性		
ガラス状炭素	-1.50	+0.60	-0.80	+1.30	カテコールアミン
金	-1.25	+0.75	-0.35	+1.10	炭化水素、チオール
BDD	-	-	-1.00	+2.00	ヨウ化物、ジスルフィド、フェノール
プラチナ	-0.90	+0.65	-0.20	+1.30	アルコール、グリコール
銀	-1.20	+0.10	-0.55	+0.40	ハロゲン化物、シアン化物
銅	-	+0.20	-	+0.60	アミノ酸、炭水化物

14.1.4.3 ホウ素ドーパダイヤモンド (BDD) 電極

ホウ素ドーパダイヤモンド (BDD) は、最も最近追加された利用可能な FlexCell 作用電極です。BDD 電極は Si ウェハ上に付着させたホウ素ドーパダイヤモンド材料の超薄膜で構成されています。電極は陽極酸化処理されており、1.5 ~ 2 V で酸化成分を検出できます。これができないと、酸化条件で検出する前に還元の手順が必要になります。BDD 電極のその他の特別な性質は、不活性であることおよび応答の安定性が優れていることで、ガラス状炭素を使用する場合に電極の汚れが問題となるアプリケーションであるフェノールの検出に最適です。

化学的適合性: BDD 電極の動作寿命は、トリフルオロ酢酸などのフッ化水素酸に晒されると大幅に短くなります。比較的低濃度 (2% 水溶液) でも、使用してから数日以内にダイヤモンド電極に大きな損傷が見られます。

14.1.5 参照電極

14.1.5.1 HyREF

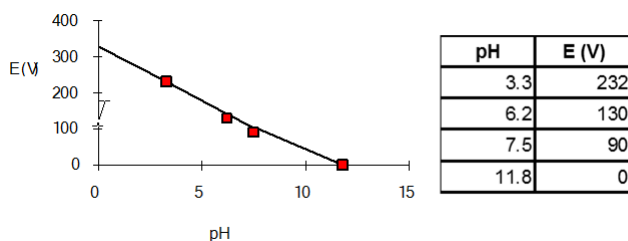
メンテナンス不要な HyREF は、FlexCell で最も一般的に使用される参照電極です。この参照電極は、移動相で高濃度 (20% 以上) の有機モディファイアを使用する場合、またはアルカリ性移動相を使用する場合に最適です。HyREF の重要な特性は、レファレンス電位の pH 依存性です。

! **注意:** 移動相の pH が変化すると、最適な作動電位も変化することを認識しておくことが重要です。このような場合は、流体力学ボルタモグラムを作成して、新しい最適値を見つけることを推奨します。

14.1.5.1.1 pH に依存するレファレンス電位

HyREF のレファレンス電位と塩橋 (Ag/AgCl) のレファレンス電位を比較すると、pH に依存する電位差が観察されます。HyREF を使用する際に、十分にバッファ化された移動相を使用することが重要です。そうしないと、レファレンス電位は固定値になりません。

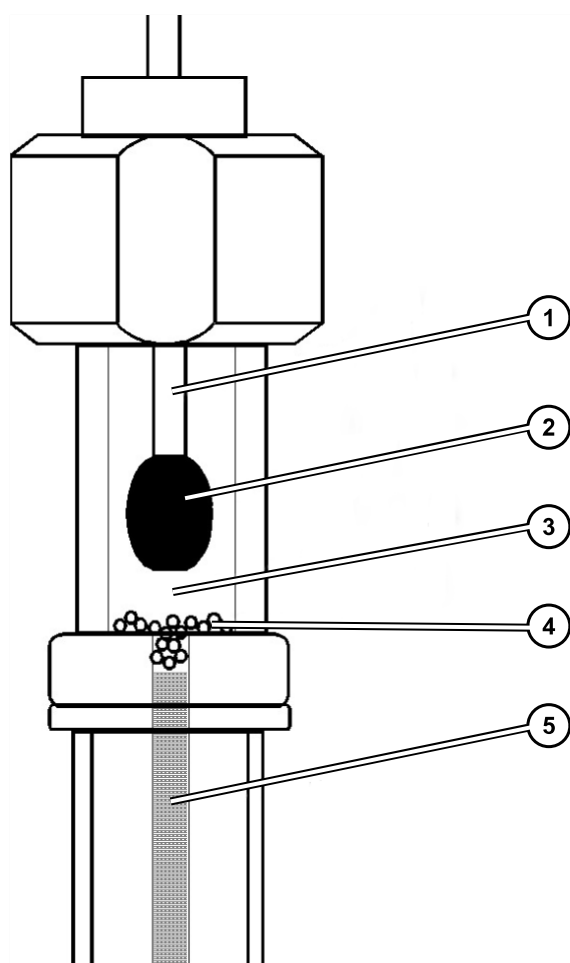
図 14-3: 異なる移動相 pH で HyREF と塩橋 Ag/AgCl REF を比較した場合のレファレンス電位の差



14.1.5.2 塩橋 Ag または AgCl

塩橋 Ag/AgCl 参照電極は、飽和 KCl 溶液中に浸漬された固体 AgCl コーティング銀ロッドを持つ小さな容器から構成されます (図 14-4: 塩橋 Ag/AgCl 参照電極の拡大概略図 (104 ページ))。このタイプの参照電極は、定期的なメンテナンスが必要です。フローセル内のその他 2 つの電極との電気的接触は、湿らせた脱脂綿フリット (塩橋) を介して行われます。湿らせた脱脂綿フリットは、導電性があり、KCl の漏れを遅らせます。

図 14-4: 塩橋 Ag/AgCl 参照電極の拡大略図



- ① Ag
- ② AgCl
- ③ 飽和 KCl
- ④ KCl 結晶
- ⑤ 脱脂綿

Ag/AgCl 参照電極の適切な機能を決定するものは、3つの側面があります。

1. 塩化物濃度は厳密に定められたレベルを保つ必要があります。これは、一定温度で飽和塩化物塩溶液を使用することで最高に保証されます。
2. 塩橋の内部または近くに気泡がない場合に、3 電極構成は最高の安定性が得られます。
3. 塩橋は移動相との適切な電氣的接触を可能にする必要があります。
 - 特定のアプリケーションでは、別の塩化物塩が好ましいです。
 - 過塩素酸を含む移動相では、過塩素酸カリウムが沈殿し、脱脂綿フリットを詰まらせるため、KCl の代わりに NaCl が使用されます。
 - 移動相の有機モディファイアが高濃度の場合、界面での沈殿を防ぐために、チャンバーに KCl ではなく塩化リチウム溶液を充填する必要があります。

14.1.5.3 ISAAC

In-situ Ag/AgCl (ISAAC) 参照電極は、Ag/AgCl 塩橋参照電極の低メンテナンスバージョンです。

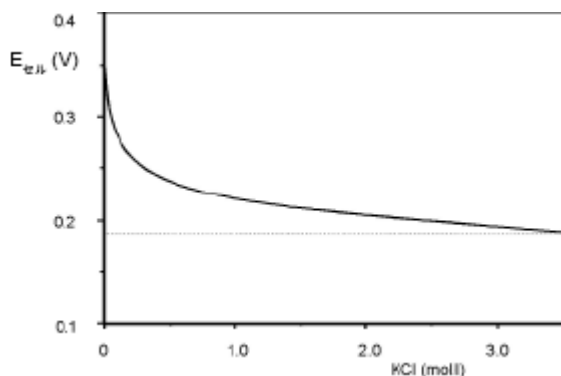
ISAAC の電位は、移動相中の塩化物イオンの濃度により規定されます。したがって、再現性のある結果を得るためには、移動相のすべての新しいバッチを同じ濃度の塩化物イオン（通常 2 mM）で調製する必要があります。

重要: ISAAC を参照電極として使用する際には、移動相に固定濃度の塩化物イオンを添加することが重要です。移動相に塩化物イオンがないと、ISAAC の結果が不安定になります。

14.1.5.3.1 ISAAC - 塩化物依存性レファレンス電位

ISAAC の基準電位と塩橋 (Ag/AgCl) の基準電位を比較すると、塩化物依存性の違いが見られます（表 14-2 : Ag/AgCl 参照電極の電位 (106 ページ)）。例えば、飽和 KCl を含む塩橋 Ag/AgCl 参照電極と移動相に 2 mM 塩化物イオンを含む ISAAC との基準電位の差は 189 mV です。

図 14-5: Ag/AgCl 基準電位は、塩化物濃度に依存します。



電位とその他の塩化物濃度の関係は、数式 $E_{cell} = E_{oAgCl} - (RT/F) \ln [Cl^-]$ で表されます。ここで、R は気体定数 (8.314 J.mol⁻¹K⁻¹)、T は絶対温度 (293 K)、F はファラデー定数 (96485 C/mol) です。半反応式 $AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$ の E_{oAgCl} (1.0 mol/L Cl⁻ 溶液中) は 0.222 V です。

表 14-2: Ag/AgCl 参照電極の電位

Cl ⁻ (mmol/L)	E _{Ag/AgCl} (mV) ^a	dE (mV) ^a
3500	190	0
2500	199	8
1500	212	21
500	240	49
100	280	90
20	321	130
10	338	148
8.0	344	154
6.0	351	161
4.0	361	171
2.0	379	189
1.0	396	206
0.5	414	224

a. 最も近い整数に四捨五入

塩橋 Ag/AgCl 参照電極には飽和 KCl が充填され、ISAAC は移動相に添加された塩化物の濃度と接触しています。dE は飽和 KCl (3500 mM Cl⁻) 中の E_{Ag/AgCl} との電位差です。

14.1.5.3.2 ISAAC を使用する際の制限

ISAAC を使用する際の制限は以下に記載されています。

- 高い作動電位 (2 mmol/L KCl 中の Ag/AgCl に対して 1.2 V 超) は、Cl⁻ を酸化し、それがバックグラウンド電流とノイズの原因となります。
- イオンクロマトグラフィーでは、Cl⁻ の添加により、クロマトグラフィーに望ましくない変化が生じる可能性があります。
- 銀の作用電極を使用するとき、移動相に Cl⁻ を添加すると、作用電極に AgCl コーティングが形成し、不活性化します。
- 高 pH または高モディファイア濃度では、HyREF がより適しています。

14.2 一般的な注意事項

フローセルを組み立てる前に、次の注意事項に留意してください。

1. フローセルは到着時、適切に組み立てられています。チェックリストでマークが付いたすべての品目が含まれていることを確認します。
2. セルを組み立てる前に、スパーサーと作用電極の表面が乾いており、粒状物質がないことを必ず確認します。
3. ティッシュをアセトンまたはメタノールで湿らせて、スパーサーと電極表面の指紋を拭き取ります。補助電極をクリーニングする必要がある場合、電極を損傷する可能性があるため、力を入れないでください。
4. BDD 電極を除き、作用電極が鏡面のような外観であることを確認してから取り付けてください。

! **注意:** BDD 電極は薄い結晶性の青/灰色がかかった表面を持ちます。この電極は研磨しないでください。この電極を研磨すると、活性な電極表面が損傷し、性能低下につながります。

5. フローセルが使用中でなく、LC システムから取り外されている場合には、セルを分解し、すべての表面をクリーニングすることを推奨します。

注: FlexCell の構造は、両方の流路系接続をインレットまたはアウトレットとして使用できるようになっています。

! **注意:** 次の場合は、フローセルを絶対にオンにしないでください。

- (黒、赤、青の) セルケーブルが正しく接続されていない。
- セルは部分的 (全部ではない) にのみ移動相で満たされている。
- セルが電解質を含まない溶液で満たされている。

作用電極または電子機器が損傷することがあります。



警告: ISAAC 参照電極には、移動相に 2 mM の塩化物イオン (KCl または NaCl) が含まれていることが必要です。取り付け前に添加し、平衡化します。



警告: 溶媒を使用するときは、適切な目および皮膚保護具を使用してください。

14.3 インストール

フローセルだけでなく、HPLC カラムも検出器オープンに組み込むと、最大の安定性が達成されます。検出器には内蔵されたファラデーケージと正確に温度制御されたオープンコンパートメントがあり、安定した動作条件が確保されます。このように制御された環境内にフローセルとカラムを取り付けることは、高品質 LC-EC 微量分析の最小要件です。

14.3.1 FlexCell を LC システムに接続する

FlexCell を LC システムに接続するには：

1. 適切な長さの鋭く切断された 1/16 インチ外径 PEEK チューブをカラムアウトレットに取り付けます。カラム内径と一致するチューブ内径を選択します。
 - 通常のボアのカラムの場合は内径 0.25 mm
 - ミニボアカラムの場合は内径 0.13 mm
 - ナローボアカラムの場合は内径 64 μm
2. 取り付け手順で移動相がこぼれる可能性があるため、ティッシュを近くに置いておきます。インレットブロックから参照電極を取り外します（図 14-1：FlexCell (100 ページ)）。
3. カラムから移動相が流れている状態で、付属コネクターの 1 つを使用して、カラムアウトレットをフローセルインレットに接続し、慎重に締め付けます。締め付けが強すぎると、チューブを通る流れに影響し、フローセルの性能が低下します。

! **注意:** フローセルには、工場出荷時に付属の手締めコネクターのみに使用してください。他のコネクターを使用すると、重大な損傷が生じることがあります。

4. 適切な長さの鋭く切断された 0.5 mm インチ内径 PEEK チューブをフローセルアウトレットに取り付けます。
5. 塩橋参照電極の場合、まずこれが使用できる状態になっていることを確認してください。

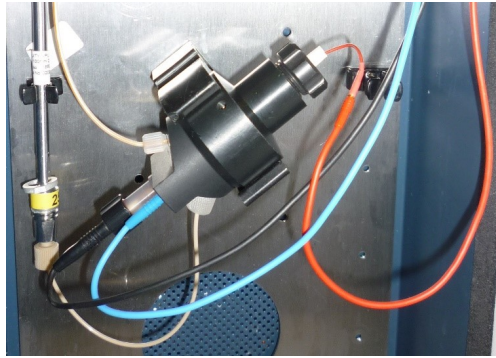
! **注意:** 塩橋参照電極を使用する際、取り付け前に次のことを目視で点検してください。

- 本体に気泡が閉じ込められていない
- 本体に塩結晶の存在が目視で確認できる
- 綿の先端が白く、濡れている

塩橋保管キャップを取り外し、黒いスイベルを多少余分に締め付けます。これで、フリットから小さな液滴が出現するはずですが、この液滴はフリットが乾燥したり、詰まっていたりしないことを示しています。先端をレファレンスチャンバーに挿入する際は、液滴を先端に付けたままにしてください。これにより、REF と移動相の適切な接触が確保されます。

6. アウトレットチューブを（指で）閉じ、送液中の移動相を参照電極リザーバーに押し込みます。
7. 気泡がリザーバーに残っているのを目視で確認した場合には、プラスチックピペットで除去してください。
8. 参照電極をリザーバーに取り付けます（気泡が出ないように）。
9. セルを 45° の角度で検出器のオープンコンパートメントに配置し、アウトレットを上に向けて、下図のようにセルケーブルを接続します。

図 14-6: セルケーブルが接続されたフローセル。WORK、AUX、REF の各電極がそれぞれセルケーブルの赤、青、黒のリード線を使用して接続されています



14.4 メンテナンス

電極表面が電気化学的に変化している場合には、作用電極のメンテナンスが必要です。これは酸化（還元）反応生成物による汚れが原因で発生することがあります。過度に高い電流も、電極表面を変化させることがあります。このことは、長期間の使用後に感度が大きく低下することからも明らかです。塩橋タイプを除き、参照電極はメンテナンス不要です。

金属の作用電極は、反応性を維持するために、定期的な研磨/平滑化ステップが必要です。FlexCell でメンテナンスが必要な場合には、セルの分解が必要です。

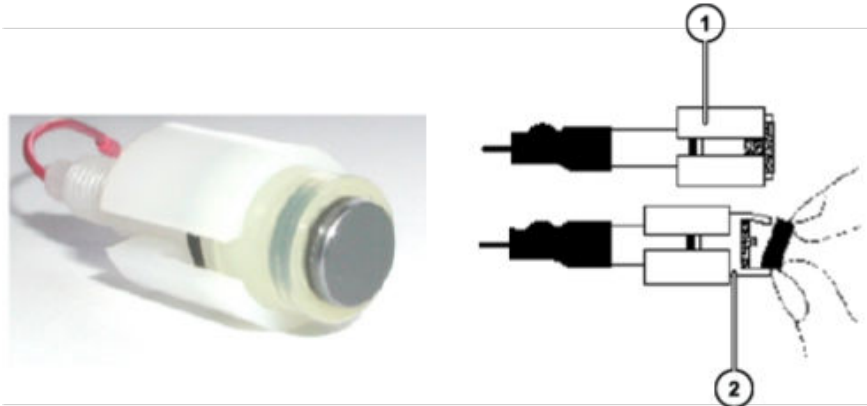
重要: フローセルを分解する前には、一般的な注意事項をお読みください。

14.4.1 フローセルの分解

フローセルを分解するには：

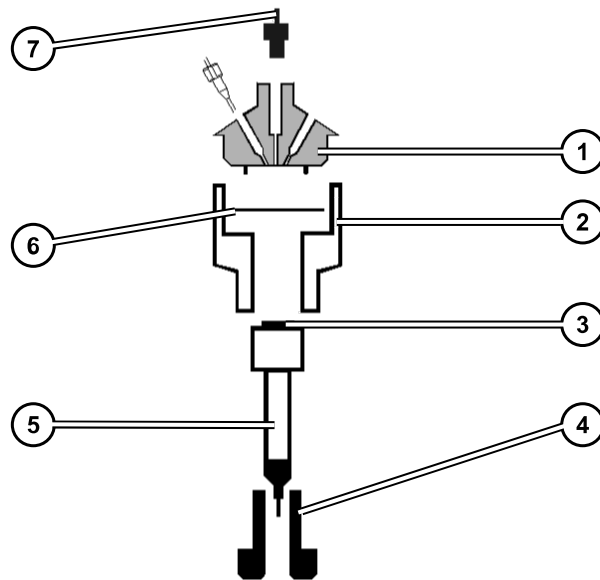
1. フローセルのスイッチを切り、流量を 0 に設定し、セルから両方の手締めコネクタを外した後で、システムから FlexCell を取り出します。
2. 電極回転ナットを緩め、セルから作用電極アセンブリを引き抜きます。
3. 保持リングを取り外します。
 - **注意:** 保持リングを取り外す前に、作用電極アセンブリを取り外すことが重要です。FlexCell を間違った順番で分解すると、スパーサーが損傷します。
4. WE アセンブリから作用電極を慎重に取り外します（[図 14-7 : BDD WE を備えた電極アセンブリ \(110 ページ\)](#)）。
5. スパーサーと AUX ブロックの接触面をクリーニングし、乾燥させます。
6. 参照電極を取り外します。塩橋参照電極の場合、フリットの乾燥を防ぐためのキャップを取り付けます。

図 14-7: BDD WE を備えた電極アセンブリー



- ① 作用電極は、電極保持リングを備えた電極軸に取り付けられています。
- ② シリコン電極ホルダーで固定

図 14-8: FlexCell の分解図



- ① 補助電極インレットブロック
- ② 保持リング
- ③ 作用電極ディスク
- ④ 電極回転ナット

- ⑤ 作用電極アセンブリー
- ⑥ 50 μm スペーサー
- ⑦ 参照電極

14.4.2 作用電極の洗浄

作用電極のメンテナンスを行う一般的な理由は、フローセル性能の低下です。ほとんどの場合、問題の原因となっている化学物質の沈着を除去するには、簡単な洗浄で十分です。

電極表面を洗浄するには：

1. 水で湿らせたティッシュで電極表面を拭きます。
2. アセトンで湿らせたティッシュで電極表面を拭きます。

BDD 電極で行えるのはこの手順のみです。

! **注意:** 研磨手順は、金属およびガラス状炭素作用電極のみを対象とします。薄い反応性電極表面層が損傷し、性能低下につながるため、BDD 電極は研磨しないでください。

洗浄でも反応性が回復しない場合、BDD 以外の電極では、研磨手順を適用できます。BDD 電極の場合は、交換が必要になります。

14.4.3 作用電極の研磨

作用電極を研磨するには：

1. 使用前に、ダイヤモンドスラリーの入った容器をよく振ってください。
2. 研磨ディスクを脱塩水ですすぎます。
3. 湿らせた研磨ディスクの上に、少量のスラリーを滴下します。通常は 1 滴で十分です。
4. 研磨ディスクの上に作用電極面を下向きにして置き、約 1 分間電極を 8 の字に研磨します。1 本の指で軽く押し当てます。
5. 電極は脱塩水で洗浄し、アセトンで湿らせたティッシュで拭いて乾かします。表面を目視点検し、必要に応じて手順を繰り返します。
6. これで、電極はセルに再度取り付ける準備ができました。

14.4.4 金属作用電極の平滑化

条件によっては、接液部材質に摩耗が生じるため、金属作用電極にはより完全な平滑化ステップが必要になる場合があります。FlexCell タイプの金属作用電極ディスクについて、専用の平滑化および研磨キットが入手可能です (FlexCell には付属していません)。注文情報：金属 WE 用の平滑化/研磨キット (250.1045)。

平滑化/研磨キットは 3 段階の平滑化/研磨手順用にカスタマイズされたキットです。

1. 粗さ 30 μm の粗いプレートでの平滑化手順
2. 粗さ 12 μm の微細プレートでの平滑化手順
3. 微細なダイヤモンドスラリーを使用した、研磨プレートの研磨手順

この手順により、金属 WE 表面が再現可能な方法で、鏡面のような輝きを取り戻します。詳細な取扱説明書がキットに付属しています。

14.4.5 HyREF および ISAAC 参照電極

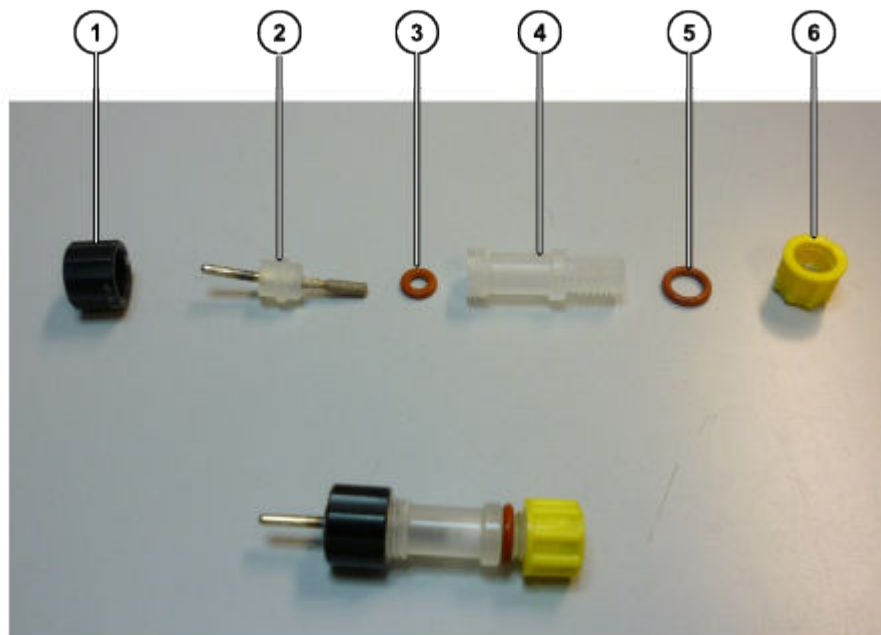
HyREF および ISAAC 参照電極は、原則的にメンテナンス不要です。使用しないときは、フローセルを分解してから乾いた状態で保管してください。

14.4.6 塩橋 Ag/AgCl 参照電極

注: REF は、工場出荷時に飽和した KCl 溶液が充填されています。移動相に過塩素酸または高濃度の有機モディファイアが含まれている場合は、塩橋に別の塩化物塩（それぞれ NaCl または LiCl）の飽和溶液を再充填する必要があります。

重要: 塩橋 REF を定期的に点検してください。塩化物塩の結晶が見られないか、本体に気泡がある場合は、開けて再充填する必要があります。

図 14-9: 塩橋 Ag/AgCl 参照電極、組み立て済み（下）、分解済み（上）



- ① 塩橋 REF スイベル (700001956)
- ② 塩橋 REF Ag/AgCl 電極 (700002254)

- ③ 塩橋 REF シリコン O リング、小 (700002175^a)
- ④ 塩橋 REF 本体 (700001957)
- ⑤ 塩橋 REF シリコン O リング、大 (700002175^a)
- ⑥ 塩橋 REF シールキャップ

a. 700002175 には O リング小 1 個と大 1 個が含まれています。

黄色のキャップは、本体の先端に取り付けられている脱脂綿フリットの乾燥を防ぎます。

14.4.7 塩橋 Ag/AgCl 参照電極チェック

塩橋参照電極が適切に機能できるためには、本体内に結晶があり（飽和溶液を確保するため）、本体内に気泡がなく、本体先端に透過性の湿った脱脂綿フリットが必要です。

REF 内の結晶の存在を目視で点検する

REF 本体内の塩橋を長時間使用すると、飽和状態でなくなり、電気化学検出の再現性が悪くなるがよくあります。塩橋が飽和しておらず、KCl 濃度が低下した場合：

1. システム内のノイズが、ゆっくり継続的に増加します。
2. バックグラウンド電流が増加します。
3. 動きやポンプノイズに対する感度が高くなります。

REF 内に気泡がないかを目視で点検する

気泡が塩橋内または移動相と参照電極を分離する綿栓に閉じ込められていると、フローセルは流量の変動や振動に非常に敏感になります。これは閉じ込められた空気の圧縮率が高いためです。

気泡は、REF 本体の壁に透明な丸い付着物として見える場合や、上部の下に捕捉されている場合があります。REF を上下反転させて振ってから保持すると、気泡が REF を通って上に移動して見えやすくなります。

塩橋脱脂綿フリットの透過性を目視で点検する

保管中、フリットはキャップをしていても、乾燥することがあります。フリットがまだ湿っているかを確認するには、キャップを取り外し、REF の黒色のスイベルを少し余分に締め付けます。これで、フリットから小さな液滴が出現するはずですが、フリットが乾燥している場合は交換が必要です。

14.4.8 塩橋 Ag/AgCl 参照電極の再充填

塩橋 Ag/AgCl 電極の再充填が必要な場合（本体に気泡、または結晶の欠如）、以下の材料が必要です（KCl を充填した塩橋の場合）：

- 小さなプラスチックピペット
- 塩化カリウム
- 塩橋を含むすべてのフローセルに同梱されている、AgCl (700013253) で飽和した 30 mL の KCl 溶液。

塩橋を再充填するには：

1. 本体から黒色のスイベルを緩めます（図 14-9：塩橋 Ag/AgCl 参照電極、組み立て済み（下）、分解済み（上）（112 ページ））。
2. Ag/AgCl 電極と小さな O リングを取り外します。
3. 気泡が存在する場合は、小さなプラスチックピペットで除去します。
4. ピペットを使用して、飽和した KCl 溶液の底から、濡れた小さな結晶をいくつか取り出し（結晶が尽きているまたは凝集している場合はまず少し加えてから）、本体に添加します。電極にもスペースが必要なため、添加しすぎないでください。
5. 飽和した KCl 溶液で本体を完全に満たします。
6. 開いた本体の上部に O リングを配置します。
7. キャップの下に空気を閉じ込めないように、電極を挿入します。電極を結晶の間に入れるために、電極を揺り動かす必要がある可能性があります。
8. 黒色のスイベルを本体にねじ込み、電極を内側に固定します。スイベルを締め付ける際に、脱脂綿フリットから溶液が 1 滴出てくることを確認します。
9. REF に気泡が閉じ込められていないことを目視で点検し、存在する場合は除去します（手順 1 に戻ります）。
10. 脱脂綿フリットの乾燥を防ぐために、使用するまでは塩橋にキャップをしておきます。

注：脱脂綿フリットが乾燥または変色している場合は、交換が必要です。

14.4.9 塩橋 Ag/AgCl 参照電極の再取り付け

塩橋 Ag/AgCl 電極の脱脂綿フリットを交換する必要がある場合は、次の材料が必要です。

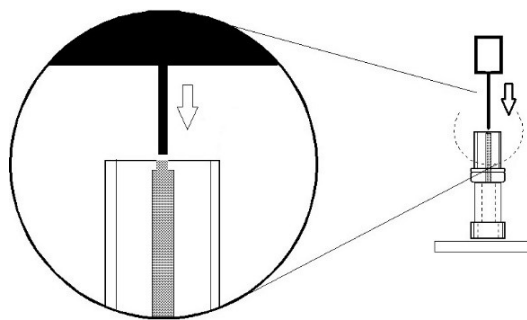
- 小さなガラスプレート
- 塩橋 REF ツール (700013145)、または直径 1 mm の 5 cm ロッド
- 飽和した KCl 溶液に浸した脱脂綿
- 塩橋を含むすべてのフローセルに同梱されている、AgCl (700013253) で飽和した 30 mL の KCl 溶液。

14.4.9.1 脱脂綿フリットの取り外し

脱脂綿フリットを取り外すには：

1. 本体から黒色のスイベルを緩めます（図 14-9：塩橋 Ag/AgCl 参照電極、組み立て済み（下）、分解済み（上）（112 ページ））。
2. Ag/AgCl 電極と小さな O リングを取り外します。
3. ガラスプレートでフリットを上に向けて、開いた本体を置きます。
4. 塩橋 REF ツールの細い方の端または ± 1 mm (0.039 インチ) のロッドを使用して、フリットを外側から内側に押し出します。本体の先端のフリット狭窄部を損傷しないように注意してください（図 10）。フリットが乾燥し、抵抗が大きい場合は、再試行する前に脱塩水を入れたビーカーに一晩浸漬します。

図 14-10: 塩橋 REF ツールで脱脂綿フリットを押し出す



5. すべての部品を脱塩水で洗浄します。

14.4.9.2 新しい脱脂綿フリットの挿入

新しい脱脂綿フリットを挿入するには：

1. ガラス板の上にフリット穴を下向きにして塩橋を置き、飽和 KCl 溶液を数滴加えます。
2. (2本のピンセットなどを使って) 濡れた脱脂綿の小さな塊を細い糸状に引っ張ります。
3. 脱脂綿の糸の一方の端を本体に入れ、sb REF ツールを使用して、KCl 溶液を通してフリットチャンネルに上から脱脂綿を少しずつ押し込みます。
4. ガラス板の上で本体を持ちながら、脱脂綿をしっかり押し込みます。脱脂綿が本体の狭い方の端から押し出ないように注意してください。

結果: これで REF を補充する準備ができました。

14.4.10 フローセルの組み立て



警告: フローセルを組み立てるときは、インレットブロック、作用電極、スペーサーの表面が乾燥している必要があります。フローセルの内側または外側の不要な湿気は、ノイズレベルを大幅に増大させます。

フローセルを組み立てるには：

1. 作用電極ディスクを取り、シリコンホルダーに押し込みます。活性な中間面には触れないようにしてください。
2. アセトンで湿らせたティッシュを使用して、スペーサー、AUX、WE 表面から指紋を拭き取ります。
3. 2つの穴が2つのピンの上に重なるように、スペーサーをインレットブロックの上に配置します。
4. インレットブロックに保持リングをねじ込みます。



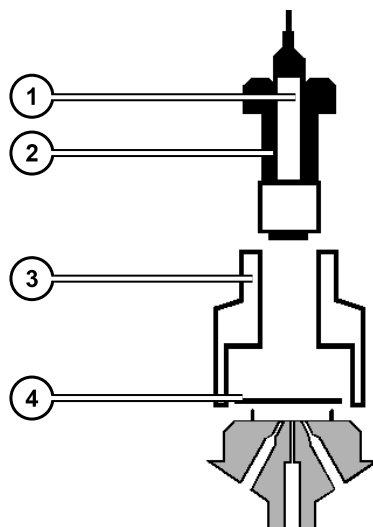
警告: 保持リングと WE アセンブリを取り付ける際は、スペーサーがピンから滑り落ちることを防ぐために、フローセルを図 14-11 : フローセルの組み立て (116 ページ) の記載のように向けてください。

5. 作用電極アセンブリを取り付け、アセンブリの溝が内部ピンと揃っていることを確認します (これでアセンブリは回転しなくなります)。

6. 電極回転ナットでセル本体にアセンブリを固定します。力を入れすぎないでください。WE、インレットブロック、スペーサーの間に漏れないシールを作るには、指締め力で十分です。

フローセルは LC システムに接続する準備ができました。

図 14-11: フローセルの組み立て



- ① 作用電極アセンブリー
- ② 電極回転ナット
- ③ 保持リング
- ④ 50 μm スペーサー

最初にスペーサーと保持リングを取り付け、次に WE アセンブリーを挿入し、電極回転ナットで固定します。フローセルが使用中でなく、LC システムから分離されている場合には、セルを分解し、すべての表面を洗浄し、乾燥させておくことをお勧めします。



警告: LC システムをフラッシュし、検出器からセルを切り離す前に、セルをオフにします。

14.5 仕様

表 14-3: FlexCell の仕様

仕様	説明
セルの種類	3 電極、薄層フローセル
セル容量	約 0.7 μL (50 μm スペーサー)

表 14-3: FlexCell の仕様 (続き)

仕様	説明
スペーサー	50 μm または 130 μm
作用電極の直径	8 mm
作用電極の面積 (接液部)	15 mm ²
作用電極 (WE)	ガラス状炭素 (GC)、金 (Au)、ホウ素ドーパダイヤモンド (BDD)、プラチナ (Pt)、銀 (Ag)、銅 (Cu)
参照電極	HyREF (Pd/H ₂)、Ag/AgCl
補助電極	カーボン繊維入り PTFE
接液面の材料	PCTFE、FEP、パラジウム、カーボン繊維入り PTFE、WE 材料 (Au、Pt、GC、BDD、Ag、または Cu)
流量	通常 0.05 ~ 1.5 mL/分
セル内の最大背圧	40 psi (2.8 bar)
流路系の接続	外径 1/16 インチ PEEK チューブ、10-32 PCTFE 手締めコネクター付き
電気接続	3465 検出器で使用するセルケーブル

14.6 部品リスト

表 14-4: FlexCell のスペアパーツ

品番	説明
FlexCell 部品	
700013126	FlexCell インレットブロック
700013123	FlexCell 用 WE ホルダーアセンブリー
700013128	FlexCell セル用スペーサー、50 μm
700013129	FlexCell セル用スペーサー、130 μm
参照電極	
700013124	FlexCell 用 HyREF
700001958	塩橋 REF
700013125	FlexCell 用 ISAAC
作用電極	
700013116	WE ディスク GC

表 14-4: FlexCell のスペアパーツ (続き)

品番	説明
700013117	WE ディスク Pt
700013118	WE ディスク Au
700013119	WE ディスク Ag
700013120	WE ディスク Cu
700013121	WE ディスク BDD
研磨/平坦化用部品	
700001954	研磨ディスク (WE 用)
700001955	10 mL ダイヤモンドスラリー、1 μm
700013150	金属 WE 用の平坦化/研磨キット
参照電極メンテナンス用部品	
700013253	AgCl 飽和 30 mL KCl 溶液
700013145	塩橋 REF 交換ツール
LC チューブ用コネクタ	
700013151	手締めフィッティング PCTFE 10-32、4 個

15 SenCell

15.1 電気化学フローセル

15.1.1 はじめに

ECD を搭載した (U)HPLC 用の新しい電気化学フローセルである SenCell には動作容量の無段階調節（スパーサーレスのコンセプト）やツール不要なアセンブリーなど、独自の機能があります。

SenCell はガラス状炭素作用電極 (WE) 付きのものが入手できます。SenCell 設計により、プラスチックまたは金属のスパーサーが不要です。特殊キーにより、セルを開けることなく電気化学セルの動作容量を無段階調整することができるので、あらゆる LC アプリケーションに対応した検出感度の最適化が簡単に行えます。動作容量は 0 ~ 300 nL の間で調整できます（2 mm 直径の WE の場合）。一般的には塩橋 Ag/AgCl 参照電極が推奨されます。特別な用途のために、HyREF 参照電極が用意されています。3 番目の参照電極の選択肢は In-situ Ag/AgCl (ISAAC) です。

図 15-1: ISAAC インレットブロック（緑色）付きの組み立てられた SenCell 電気化学フローセル。上部のインレットブロックは、作用電極ブロックから分離されています。右側：SenCell WE ブロック



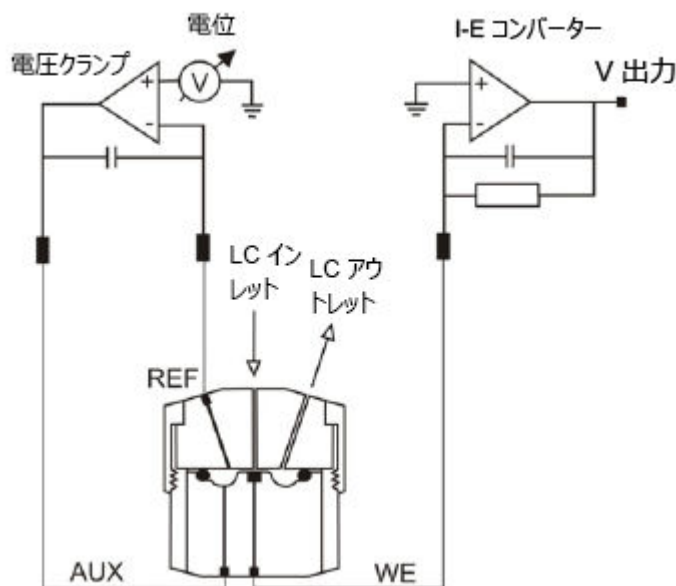
SenCell は標準、マイクロボア、キャピラリー LC-EC での超微量分析用に開発されました。広範なテストにより、閉じ込められた壁面噴流構成で最高の結果が得られることが確認されました。さらに、フローセル内の電極材料の品質と電極の仕上げが、EC 検出器性能の決定的な要因であることが判明しました。他社の設計は通常、使用するにつれて劣化するのに対して、このフローセルは、設計上で性能が向上していきます。このフローセルは安定化までの時間が非常に短いため、起動後数時間以内の微量分析が可能です。

15.1.2 3 電極構成

SenCell では 3 電極構成が使用されています。作動電位は、作用電極 (WE) と補助電極 (AUX) の間で設定されます。AUX は、電極の分極効果を補正するための電子フィードバック回路である「電圧クランプ」によって、精密に規定された参照電極 (REF) の電位に保たれます。

仮想接地が保たれている WE では、電気化学反応が起こります（つまり、WE で電子が移動します）。この結果、特殊なタイプのオペアンプである I/E コンバーターに電流が流れます。出力電圧は、インテグレーターまたはレコーダーで測定できます。

図 15-2: 3 電極構成の電気化学セルの概略図



本質的に、酸化/還元反応は 2 つの電極を使用するだけで十分です。しかし、3 電極構成には、2 電極構成と比べて、いくつかの利点があります。作動電位が AUX と WE にのみ印加された場合（REF なし）、電極の分極効果により作動電位が継続的に変化し、結果的に動作状態が非常に不安定になります。

作動電位が REF と WE にのみ印加された場合（AUX なし）、作動電位は非常に適切に規定されたものになります。しかし、REF の電位は、流れる電流が非常に微弱な場合（ピコアンペア）にのみ適切に規定されるため、ダイナミックレンジが非常に限定されます。

3 電極構成はこの 2 つの電極の良いところを組み合わせています。REF は作動電位を安定させ、AUX は大きな電流を供給できます。その結果、3 電極システムは大きなダイナミックレンジを誇ります。

15.1.3 作用電極

電気化学検出では、WE 材料に高い要求が課されています。WE は電気化学的に不活性な材料で作られている必要があります。さらに、電極上のフロープロファイルが不規則になるのを避けるために、表面が非常に適切に規定されている必要があります。最後に、対象の分析種が適した I/E 特性で酸化（または還元）されることが重要です。つまり、低い作動電位で高いシグナルが得られることが必要です。ほとんどのアプリケーションでは、ガラス状炭素が WE 材料に適しています。SenCell は現在、直径 2 mm のガラス状炭素電極のみ使用できます。条件によっては、その他の材料も適しています。

例えば、ヨウ化物の分析では、銀の WE を使用できます。銀の WE では、ヨウ化物で次のような酸化反応が起こります： $Ag + I^- \rightarrow AgI + e^-$

この反応はすでに非常に低い作動電位 (1 mV) で発生しているため、非常に高い選択性が得られます。このため、サンプルの前処理をほとんど行うことなく、尿中のヨウ化物を同定できます。

表 15-1: さまざまな WE 材料の作動電位限界とアプリケーション分野

WE 材料	電位限界 (V)				主なアプリケーション
	アルカリ性		酸性		
ガラス状炭素	-1.50	+0.60	-0.80	+1.30	カテコールアミン
金	-1.25	+0.75	-0.35	+1.10	炭水化物
プラチナ	-0.90	+0.65	-0.20	+1.30	アルコール、グリコール
銀	-1.20	+0.10	-0.55	+0.40	ハロゲン化物、シアン化物
銅	-	+0.60	-	-	アミノ酸、炭水化物

WE を選択するときのその他の注意事項として、電位が上の表に記載の限界を超えた場合に発生する移動相成分や WE 材料の酸化/還元があります。高い正の作動電位では、移動相の水が電気分解され、バックグラウンド電流とノイズが大きく増加します。金属電極では、金属酸化物の生成によるバックグラウンド電流の増加が制限要因になります。ガラス状炭素やプラチナは、最高の正の電位限界を持つため、酸化 ECD でしばしば使用されます。負の電位では、水素イオンが水素（気体）に容易に還元されるため、プラチナ電極の使用が制限されます。

15.1.4 検出限界

検出システムの性能を特徴付けるために使用される最も重要なパラメーターの 1 つは、検出限界濃度が導き出されるシグナル対ノイズ比 (S/N 比) です。これにより、使用する検出システムに関係なく、異なる電気化学検出器の間でも、異なる分析法の間でも、客観的な比較が可能です。

表 15-2: ノルエピネフリン分析のための LC-EC 条件

パラメーター	説明
カラム	ODS-2, 3 μm , 100 \times 4.6 mm
流量	1.0 mL/分
移動相	50 mM H_3PO_4 , 50 mM クエン酸、20 mg/L EDTA、100 mg/L オクタンシルホン酸 (OSA)、pH=3.1、KOH 含有、5% メタノール
サンプル	1.0 $\mu\text{mol/L}$ ノルエピネフリン、20 μL 注入
温度	30 $^{\circ}\text{C}$
セル	フローセル、3 mm GC WE、50 μm スペーサーを取り付けた SB REF
E セル	800 mV (vs. Ag/AgCl, 飽和 KCl を充填)
I セル	約 3 nA

文献資料に、検出限界を決定するためのいくつかの方法が説明されています。原則として、定義が正確であれば、どの検出限界を使用しても構いません。

このマニュアルでは、所定の化合物の検出限界濃度 (c_{LOD}) は、ノイズの標準偏差の 3 倍のシグナルが得られる分析種濃度として定義されています。

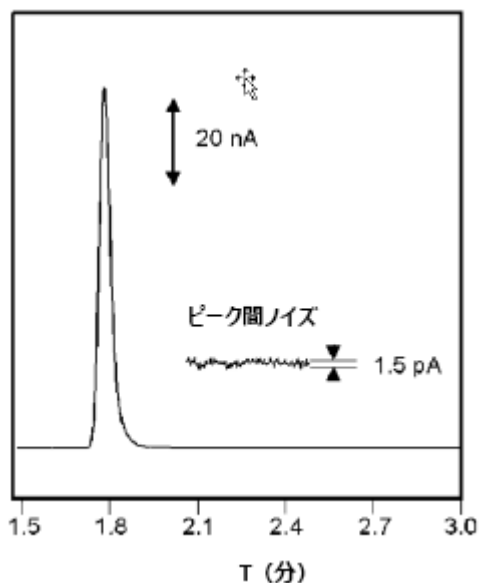
$$c_{LOD} = \frac{3 \cdot \sigma_{ノイズ}}{\text{シグナル}} c_A$$

ここで、 σ ノイズはピーク間ノイズの 0.2 倍であり、 c_A は注入した分析種の濃度です。

ノルエピネフリンの S/N 比の例 (122 ページ) の画像では、2.74 mm WE の典型的なフローセルの S/N 比を示しています。この例では、 σ ノイズの 3 倍に基づいたノルエピネフリンの検出限界濃度は 11 pmol/L です (「ノルエピネフリン分析のための LC-EC 条件」の表を参照)。検出システムの性能を、ピーク高さだけで表現しても意味がありません。

システムはピーク高さを増加させるように、簡単に変更できます。しかし、ノイズも同様に増える場合には、レコーダーを高感度に切り替える場合と同じ効果です。ピークは高く見えますが、S/N 比は同じです。注入量に言及せずに絶対量 (つまり pmol) で検出限界を表すと、異なるシステム間の良好な比較が難しくなります。

図 15-3: ノルエピネフリンの S/N 比の例 (ピーク高さ : 80 nA、ピーク間ノイズ : 1.5 pA)。注入量は 20 pmol (1.0 μ mol/L) です。この場合、3 倍の σ ノイズに基づく検出限界濃度は 11 pmol/L です。



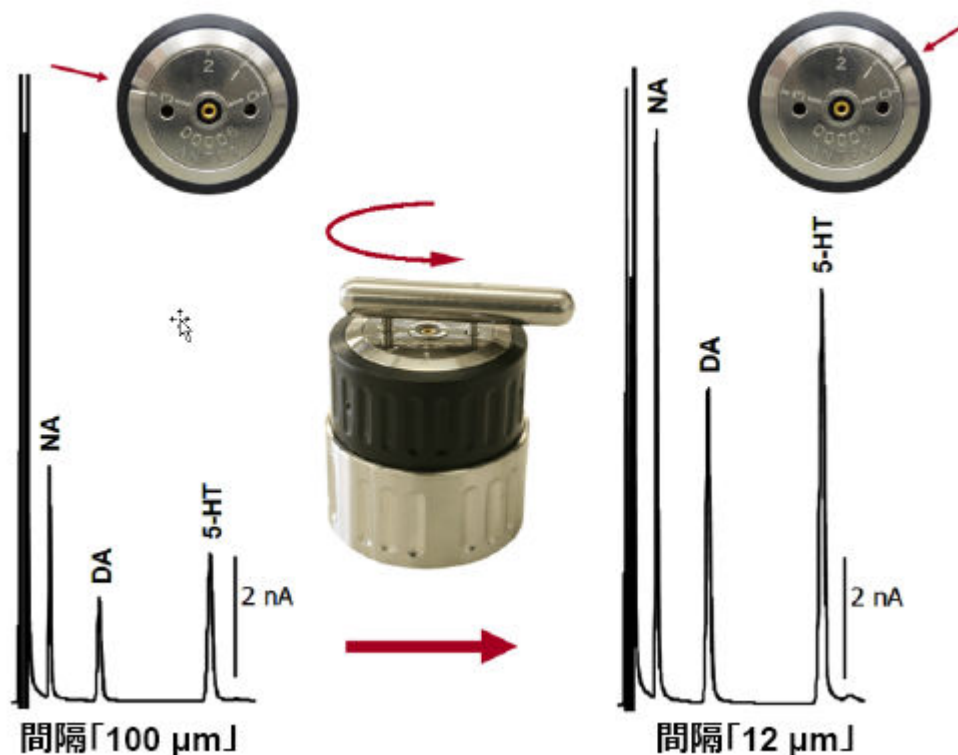
15.1.5 セルの動作容量の調整

金属/プラスチックガスケット (スペーサー) を使用する従来の電気化学フローセルでは、ガスケットの厚みがセル内の線形流速に影響します。ガスケットが薄いほど、セルの動作容量が減少し、結果的に線形流速が速くなります。例えば、25 μ m または 50 μ m スペーサーを使用する直径 2 mm の電極を持つセルの動作容量はそれぞれ 80 nL と 160 nL です。

スペーサーが薄いほどシグナルは増加しますが、ノイズはほぼ一定に保たれ、検出感度 (S/N 比) の向上につながる可能性があります。薄層フローセルの層の厚さ (スペーサーの厚み) と測定電流 (S) の関係を $S = k b^{-2/3}$ とする報告が複数あります (b はスペーサーの厚み、k は定数)。

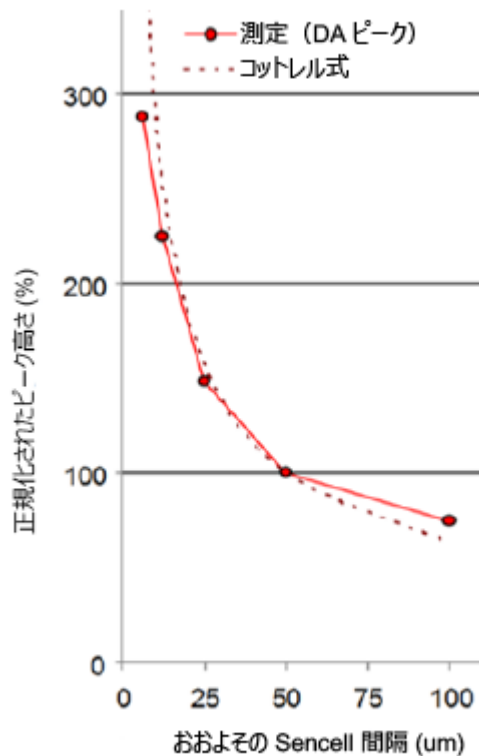
注: SenCell 設計により、ポリマーガスケットや金属ガスケットが不要になります。電気化学セルの動作容量は、セルを開かずに、付属の調整キー (116.1400) を使って無段階調節できます。これによって簡単にセルの動作容量を最適化できるため、つまりは LC アプリケーションの検出感度 (S/N 比) を最適化できます。

図 15-4: SenCell 間隔調整を位置 3 および 0.5 (それぞれ約 100 μm と 12 μm の間隔設定に対応) に設定して記録された 10 mM HAc 中の 100 nM カテコールアミン標準のクロマトグラム例。



上記のクロマトグラム画像は、シグナルに対するセルの動作容量の影響を示す例です。次の画像は正規化されたドーパミンのピーク高さであり、前の画像の例のデータに基づいて、ドーパミンの間隔の関数としてのピーク高さ (正規化) が示されています。

図 15-5: SenCell を使用した 10 mM HAc 中の 100 nM カテコールアミン標準について記録されたクロマトグラムに基づいた間隔設定（赤色曲線）の関数としてのドーパミンの正規化されたピーク高さ



点線の曲線は、コットレル方程式 (F.G. Cottrell, Z. Phys. Chem 42 (1903) 385) に基づいてシミュレーションされた曲線です。

最終的にフローの妨げにつながるフローセル上の圧力降下の増加により、間隔/動作容量の減少に制限がかかります。この現象は、通常、ノイズレベルの上昇とシステム背圧の上昇がその特徴です。



警告: フローセルに過剰な圧力が掛かり、過剰なベースラインノイズとセルの損傷を引き起こす可能性があります。そのため、低動作容量設定の適用には細心の注意をしてください。位置 0 でセルを操作しないでください。

ノイズは間隔の関数として比較的一定のままであることが明らかです。しかし、約 6 μm の間隔ではノイズの大幅な増加が見られ、セルに対して制限が生じるため、システム圧力の上昇を伴います。したがって、この例ではセル間隔を約 12 μm 未満に設定することは推奨されません。

図 15-6: セル間隔の関数としての ASTM ノイズ値

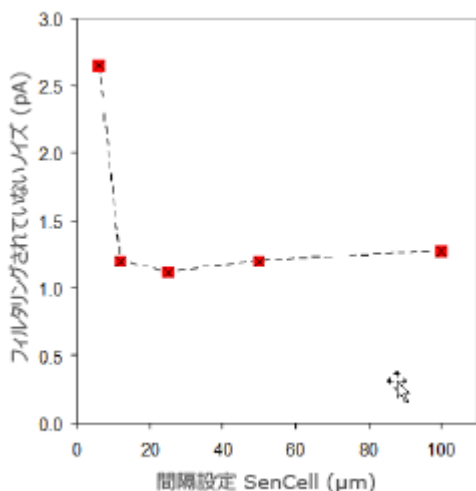
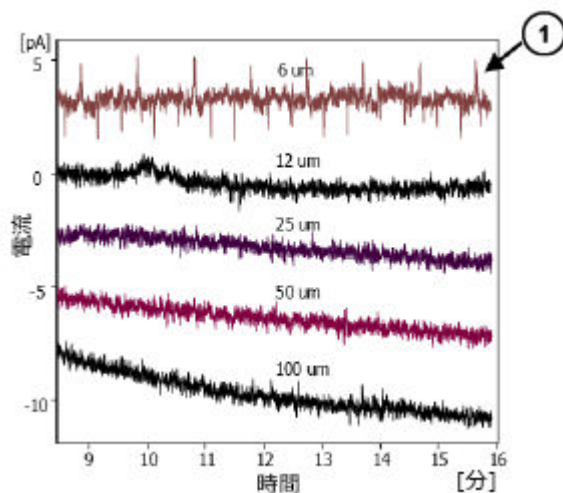


図 15-7: セル間隔の関数としてのノイズトレース



① ポンプの脈動と圧力上昇

SenCell の間隔位置 3 は約 $100 \pm 10 \mu\text{m}$ に対応しています。この実験でテストした SenCell で使用した間隔は、触針式プロフィロメーターを使用して決定しました。

注: セルの動作容量の最適化は、特定の LC-EC 条件で、SenCell のシグナル高さとノイズレベルの適切なバランスを探すことを重視しています。セル間隔を少しずつ減らしながら、最適な S/N 比が見つかるまで対象の分析物のベースラインノイズとピーク高さを評価することで最適化を達成できます。より大きな内径カラムと高い流量を組み合わせる LC アプリケーションでは、使用できる最小間隔が大きくなります。

経験の浅いユーザーは、SenCell を使用して工場出荷時に設定されたセル動作容量（位置 1 または 2）を使用してください。

15.2 参照電極

SenCell は、ISAAC (in situ Ag/AgCl) 参照電極、塩橋 Ag/AgCl 参照電極、または HyREF 参照電極で使用できます。

15.2.1 ISAAC 参照電極

ISAAC 参照電極は、塩化物イオンを含む移動相と直接接触しています。塩化物濃度が電位を決定するため、新しい移動相を調製するたびに、同一濃度の塩化物イオンが含まれている必要があります。次の半反応式での Ag/AgCl 電極 (1.0 mol/L Cl⁻ 溶液中) の標準電極電位 XE「Ag/AgCl 参照電極：標準電極電位」は E⁰ として定義されています。



REF の電位は、次の式で表されるように、塩化物濃度に依存します。

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{AgCl}}^0 - \frac{RT}{F} \ln [\text{Cl}^-]$$

ここで R は気体定数 (8.314 Jmol⁻¹K⁻¹)、T は絶対温度 (293 K)、F はファラデー定数 (96485 Cmol⁻¹) です。

2 mmol/L KCl での ISAAC の電位は 379 mV です (Ag/AgCl 参照電極の電位の表を参照)。飽和 KCl Ag/AgCl 参照電極と ISAAC の間の電位差 (dE) は 189 mV です。アプリケーションが 800 mV (飽和 KCl の Ag/AgCl に対して) で実行されている場合、ISAAC を使用した電位設定は 611 mV (2 mmol/L KCl 中の Ag/AgCl に対して) である必要があります。

図 15-8: Ag/AgCl REF 電位は、塩化物濃度に依存する

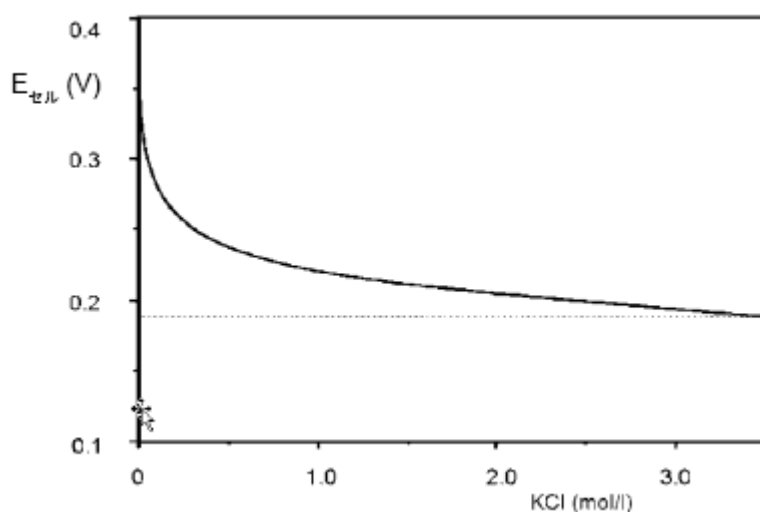


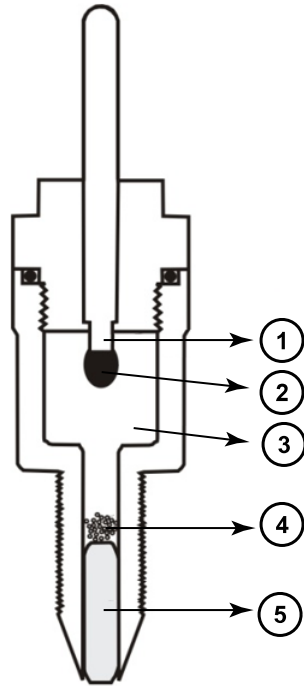
表 15-3: Ag/AgCl 参照電極の電位

Cl ⁻ (mmol/L)	E Ag/AgCl (mV) ^a	dE (mV) ^a
3500	190	0
2500	199	8
1500	212	21
500	240	49
100	280	90
20	321	130
10	338	148
8.0	344	154
6.0	351	161
4.0	361	171
2.0	379	189
1.0	396	206
0.5	414	224

a. 最も近い整数に四捨五入

移動相への塩化物の添加は、いくつかの制限があります。例えば、Cl⁻ は酸化され、バックグラウンド電流の原因になるため、ISAAC は高い作動電位（2 mmol/L KCl 中の Ag/AgCl に対して 1.2 V 以上）では推奨されません。イオンクロマトグラフィーでは、Cl⁻ の添加により、クロマトグラフィーに望ましくない変化が生じる可能性があります。銀の作用電極では、移動相に Cl⁻ を添加すると、作用電極に AgCl コーティングが形成され、不活性化されます。pH またはモディファイア濃度が高い場合、ISAAC はあまり適さず、HyREF を推奨します。

図 15-9: Ag/AgCl 参照電極の概略図



- ① Ag
- ② AgCl コーティング
- ③ 飽和 KCl
- ④ KCl 結晶
- ⑤ 脱脂綿

15.2.2 塩橋 Ag/AgCl 参照電極

塩橋のある Ag/AgCl タイプの参照電極は、固体 AgCl でコーティングされた銀ロッドで構成され、KCl 結晶を含む飽和 KCl 溶液に浸漬されています。フローセル内のその他の電極との電気的接触は、湿らせた脱脂綿フリットから構成される塩橋を介して行われます。湿らせた脱脂綿フリットは導電性があり、KCl のリークを遅らせます。SenCell のこの REF は、工場出荷時に KCl が充填されています。特定のアプリケーションでは、別の塩化物塩が好ましいです。過塩素酸を含む移動相では、過塩素酸カリウムが沈殿し脱脂綿フリットを詰まらせるため、塩化ナトリウムが必須です。同様の理由で、モディファイアの割合が高い場合、REF は塩化リチウムを充填する必要があります。

15.2.3 HyREF 参照電極

HyREF は水素参照電極です。電位は移動相の pH によって異なります。HyREF は、ベースライン安定性と S/N 比に関して標準的な Ag/AgCl REF と完全に同等です。HyREF はさらに扱いやすく、原則的にこの REF にはメンテナンス要件がまったくありません。塩橋がないため、塩橋 Ag/AgCl タイプに見られるような気泡は発生しません。したがって、REF に飽和 KCl を補充する必要はありません。HyREF は塩橋がなく、不活性であるため、特に高濃度のモディファイア（脂溶性ビタミンの分析など）または高い pH（炭水化物の PAD 分析など）において Ag/AgCl REF の優れた代替品です。

移動相の pH に応じて、作用電極（HyREF 基準）の電位設定は、Ag/AgCl と比較して大きく異なることがあります。I/E 曲線は pH 3.1 で 200 mV を超えるシフトを見せていますが（カテコールアミンなど）、pH 12（炭水化物の PAD 分析など）ではシフトは見られません。したがって、HyREF を使用する場合には、最初に流体力学（またはスキャン）ボルタモグラムを作成することを推奨します。以下の「測定されたセル電位 (HyREF - Ag/AgCl) および対応する pH」の表では、HyREF の電位がさまざまな pH 値で（飽和 KCl 中の）Ag/AgCl に対して測定されています。

表 15-4: 測定されたセル電位 (HyREF - Ag/AgCl) および対応する pH

pH	$E_{\text{HyREF - Ag/AgCl}}$ (mV)
3.3	232
6.2	130
7.5	90
11.8	0

したがって、Ag/AgCl REF を HyREF に置き換える場合には、pH の影響を考慮する必要があります（「測定されたセル電位 (HyREF - Ag/AgCl) および対応する pH」の表を参照）。pH と電圧の関係は次のように表されます。 $E_{\text{HyREF}} = E_{\text{Ag/AgCl}} - 328 + 29.9 \text{ pH}$

例：pH 3 における作動電位 800 mV（飽和 KCl 中の Ag/AgCl に対して）を、次のように変更する必要があります： $E_{\text{HyREF}} = 800 - 328 + 29.9 \times 3 = 561.7 \text{ mV}$ （HyREF に対して）

15.3 インストール

15.3.1 はじめに

SenCell は組み立て済みで提供され、取り付けおよび使用する準備ができています。セルの組み立て手順については、[セルの組み立て/分解 \(135 ページ\)](#) の章を参照してください。

図 15-10: 左側 : In-situ Ag/AgCl (ISAAC) 参照電極 (REF) を搭載した組み立て済み SenCell インレットブロック (緑) の写真。右側 : セル動作容量調節システム、補助 (AUX) 電極接点 (左側開口部、刻印「3」の隣)、作用電極 (WE) 接点 (中央の開口部) のある SenCell の底部。



動作容量は工場出荷時に位置 2 (上の右側の画像参照) に設定されており、約 $50 \pm 10 \mu\text{m}$ の間隔に対応しています。この設定は SenCell を標準ボア LC カラム (内径 2 mm ~ 4.6 mm) と組み合わせて使用し、流量が $200 \mu\text{L}/\text{分}$ 以上の場合に推奨されます。マイクロボア LC カラムを使用する場合には、位置 1 ($25 \pm 10 \mu\text{m}$) が動作容量に推奨されます。

15.3.2 SenCell 動作容量の調整

図 15-11: 位置 2 (左) から位置 1 (右) への動作容量の調整



位置 2 から位置 1 への動作容量の調整 :

1. 調整キー (700013143) のピンを SenCell の下側の 2 つの穴に挿入します。2 つのピンの直径が異なっていることに注意してください。大きなピンは AUX 接点に挿入してください。
2. 外側の金属リングのマーカが、位置 1 を表すマーカ (赤い矢印) と正確に揃うまで、調整キーを反時計回りに回します。
3. 調整キーを取り外します。



警告: フローセルに過剰な圧力が掛かり、過剰なベースラインノイズとセルの損傷を引き起こす可能性があるため、低動作容量設定の適用には細心の注意をしてください。位置 0 でセルを操作しないでください。

15.3.3 LC システムへのインストール

SenCell をインストールする前に、次の注意事項を守っていることを確認してください。

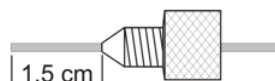
1. 最適なパフォーマンスを得るためには、HPLC システムのすべての金属部品を 30% リン酸で不動態化する必要があります。
2. 新しいカラムを接続する前に、製造メーカーの説明書をお読みください。当社の経験では、カラムの徹底的なプレコンディショニングが必ず必要です。プレコンディショニングされたカラムのみが電気化学的にクリーンです。そうでない場合、バックグラウンド電流が許容できないほど高くなり、作用電極に大きな汚れが発生することがあります。逆相カラムの場合、低流量で 3 日間、50% メタノール水溶液でフラッシュすることを強く推奨します。
3. フローセルに接続する前に、カラムを搭載した LC システムが高純度の化学物質を使用して調製された移動相に対して十分に平衡化されていることを確認してください。
! **注意:** ISAAC 参照電極を使用する場合には、移動相に最低 2 mmol/L の塩化物 (KCl または NaCl) イオンが含まれていることを確認してください。
4. 気泡がフローセルを通過すると、許容できないレベルのノイズとスパイクが発生します。したがって、インラインのデガッサーの使用が強く推奨されます。HPLC バッファの 1 回の脱気ステップでは、ほとんどの場合十分ではありません。

15.3.4 SenCell の取り付け

この手順に従い、SenCell を取り付けます。

SenCell を取り付けるには :

1. 該当する場合には、スタートアップキットの SenCell クランプ (700013160) を、プラスドライバーを使って 3465 検出器の中央に取り付けます。
2. PCTFE 10-32 手締めフィッティング (700013151) を使用して、カラムを外径 1/16 インチの小口径 PEEK チューブ (内径 0.3 mm またはカラム口径サイズに応じてさらに小さなもの) を装着したフローセルインレットに接続します。フローセルには、工場出荷時に付属の手締めフィッティングのみ使用してください。その他のフィッティングを使用すると、重大な損傷が生じることがあります。



チューブを手締めフィッティングから約 1.5 cm 突出させ、チューブがフィッティングによって凹まないまたは少しだけ凹むように締めます。手締めフィッティングを締め付けすぎないようにしてください。締め付けが強すぎると、チューブを通るフローパターンに影響し、フローセルの性能が大きく低下することがあります。

3. 内径 0.5 mm PEEK チューブをフローセルアウトレットに接続します。フローセルには、工場出荷時に付属の手締めフィッティングのみ使用してください。その他のフィッティングを使用すると、重大な損傷が生じることがあります。フィッティングを締め付けすぎないでください。
4. HPLC ポンプの電源をオンにします。この取り付け手順では移動相がこぼれる可能性があるため、ティッシュを近くに置いておきます。
5. HyREF（黒いインレットブロック）または ISAAC 参照電極（緑色のインレットブロック）を装着した SenCell の場合：フローセルをアウトレット（LC アウトレット）と約 45° の角度に保ちながらフローセルに充填し、アウトレットに空気を強制的に通します。

注: 塩橋参照電極（青色インレットブロック）を装着した SenCell の場合：REF フィッティングを上にして 45° の角度を保ちながら、フローセルを充填します。アウトレットを指で塞いで REF フィッティングから空気を逃がしながら行うことを推奨します。気泡が発生していないか、フィッティングのネジ山を注意して確認してください。

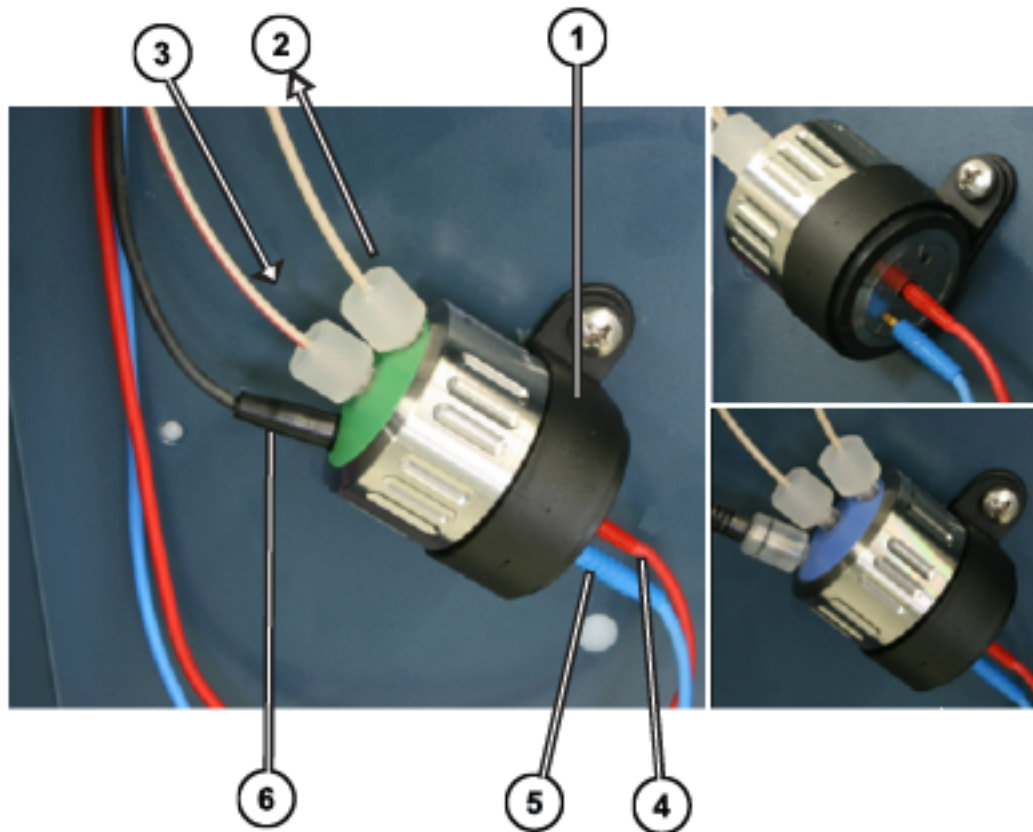
REF フィッティングが完全に移動相で満たされたら、アウトレットをゆっくりと開放しながら REF を取り付けます。気泡が発生しないようにしてください。

6. フローセルは、REF が下側、アウトレットが上側になるように、コントローラーのクランプに配置します。こうすることで気泡の発生を防止できます。
7. 次の図に示すように、セルケーブルを接続します。赤色：WE 接続、青：AUX 接点、黒：REF 接点。
8. (U)HPLC-ECD 分析を開始する前に、SenCell の電源を入れ、セルの逆電流が安定するまで待ちます。

! **注意:** オープンコンパートメント内のセルコネクタは静電気の影響を受けやすいです。セルケーブルを取り外す/接続する際は、フローセルがオフであることを確認します。以下の場合、フローセルを絶対にオンにしないでください。

- セルケーブルが正しく接続されていない。
- セルが部分的（全部ではない）にのみ移動相/バッファ/電解質で満たされている。
- フローセルの外側（特に補助電極と作用電極の接続の間の部分）が濡れている。これは作用電極またはエレクトロニクスに重大な損傷を与える可能性があります。

図 15-12: 3465 検出器に約 45° の角度で取り付けられた SenCell



- ① セルランプ
- ② セルアウトレット（セルから廃液へのチューブ接続）。気泡が発生しないように、アウトレットが上側にあるようにしてください。
- ③ セルインレット（カラムからセルへのチューブ接続）
- ④ WE 接点（赤）
- ⑤ AUX 接点（青）
- ⑥ REF 接点（黒）

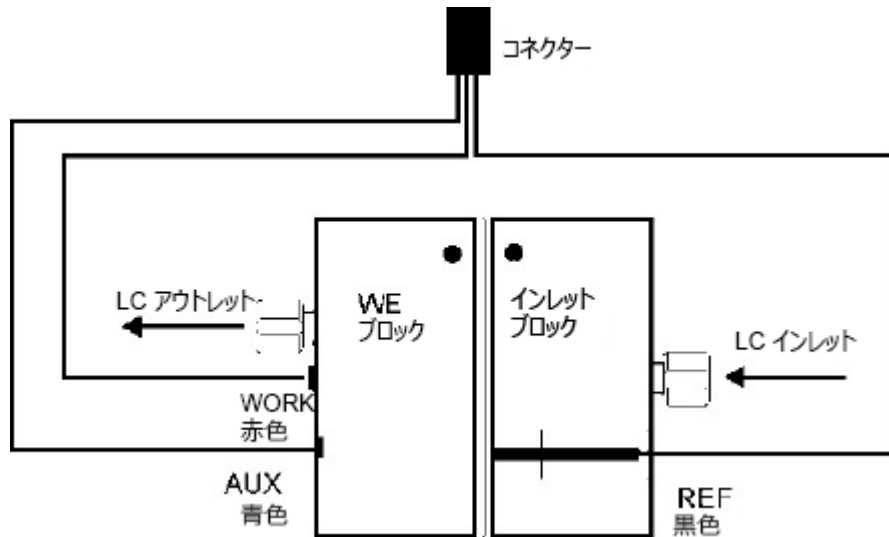
左上：ISAAC 参照電極を装着した SenCell（緑色のインレットブロック）。右上：WE（赤いコネクタ）と AUX 電極（青いコネクタ）の電気接続。右下：塩橋参照電極（青色インレットブロック）を装着した SenCell。

図 15-13: 3465 検出器への SenCell の取り付け : カラムと SenCell が装着されたオープンコンパートメント



下図に示すように電気接続を行います。

図 15-14: フローセルの取り付け



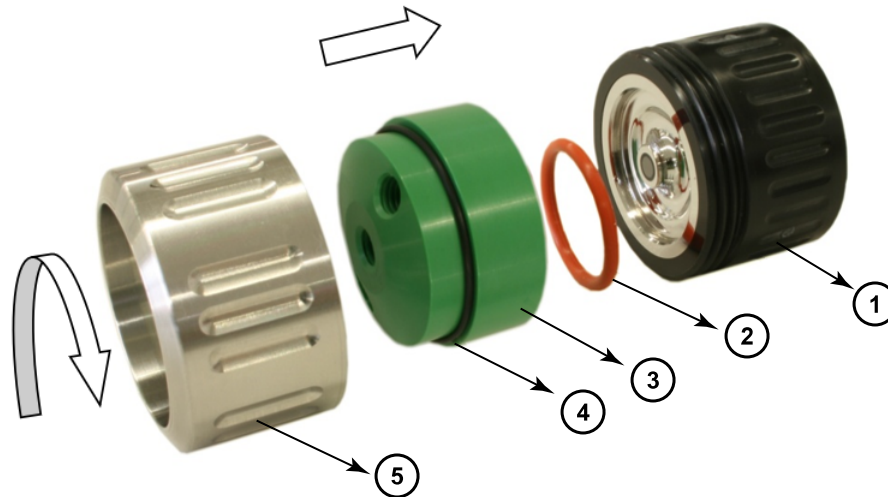
WORK、AUX、REF は赤、青、黒のセルケーブルを使用して接続されています。

注: 気泡の発生を防ぐために、LC アウトレットを上側にあるようにしてください。

15.4 メンテナンス

15.4.1 セルの組み立て/分解

図 15-15: SenCell の分解図



- ① WE ブロック
- ② Oリング
- ③ インレットブロック
- ④ インレットブロックの Oリング
- ⑤ 閉鎖リング

矢印はセルの組み立て方法を示しています。

図 15-16: 左側 : 塩橋電極のネジを外す。右側 : Oリング溝に Oリングを配置した WE ブロック



15.4.1.1 セルの分解


セルを分解するには :

1. (金属製閉鎖リングが上側にある状態で) セルを上向きに保持します。
2. SB インレットブロック (青色) の場合、インレットブロックから最初に塩橋 REF を取り外し/ネジを緩めます。その他のインレットブロックでは、この手順をスキップします。塩橋 REF は REF 本体を反時計回りに回すと、取り外すことができます。
3. 金属製閉鎖リングを手で反時計回りに回して、セルを開きます。
4. インレットブロックを取り外します。
5. シリコン Oリング (オレンジ/茶色) を WE ブロックから取り外します。

注: これでセルは完全に分解されました。

15.4.1.2 セルの組み立て

セルを組み立てるには :

1. これから組み立てるすべての SenCell 部品が乾いていることを確認します。
2. WE ブロックの裏面を点検し、セルの動作容量調整が位置 1 または 2 に設定されていることを確認します。
 **警告:** SenCell が位置 0 に設定されていないことを確認します。これにより、組み立て中に WE またはセルが損傷する可能性があります。
3. WE ブロックを上向き位置に保ち、溝にシリコン製の Oリングを挿入します。Oリングを挿入する前に、損傷や膨張がないことを確認し、必要に応じて交換します。

4. 黒いインレットブロックの O リングに損傷がなく、インレットブロックに正しく取り付けられていることを確認します。
5. WE ブロックの上部にインレットブロックを置きます。
6. 金属製の閉鎖リングをインレットブロックの上に置いて、閉鎖リングを時計回りに回してセルを閉じます。閉鎖リングを締めすぎないようにしてください。

注: これでセルが組み立てられ、設置/使用準備ができました。

15.4.2 HyREF

HyREF 参照電極は、原則的にメンテナンス不要です。使用しないときは、乾いた状態で保管してください。

15.4.3 ISAAC

ISAAC 参照電極はメンテナンスが必要ですが、通常は 3 か月に 1 回以下です。実際には、これは作用電極をメンテナンスするためにフローセルを開く際に、参照電極もメンテナンスする必要があることを意味しています。

参照電極のメンテナンスでは、金属光沢が見られるまで表面を研磨し、ISAAC 溶液で表面をコーティングします。コーティング後は、ISAAC 電極表面は、茶色/赤みかかったマット仕上げ (AgCl 層) を示す必要があります。長期間使用しない場合には、フローセルを分解してください。参照電極を含め、フローセルを蒸留水で洗浄し、ティッシュで拭き、乾燥させて保管します。

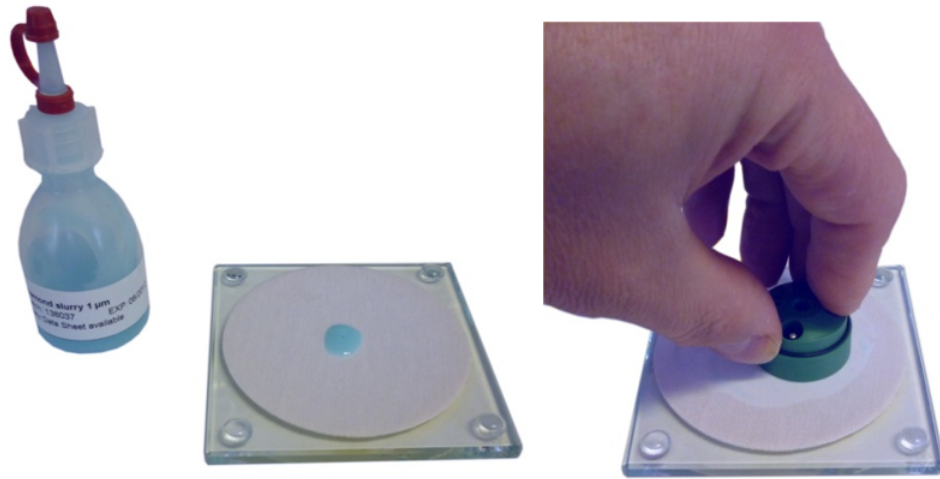
15.4.3.1 研磨

参照電極の研磨は、工場出荷時の研磨キット (ダイヤモンドスラリー (700001955) と研磨ディスク (700002069) が含まれる) を使用して行います。

研磨を開始するには :

1. 使用前に、ダイヤモンドスラリーをよく振ってください。
2. ダイヤモンドスラリーを滴下する前に、研磨ディスクを脱塩水ですすぎます。
3. 湿らせた研磨ディスクの上にスラリーを数滴滴下し、約 1 分間電極を 8 の字に研磨します。軽く圧力を掛けます。
4. 湿らせたティッシュで電極を洗浄し、表面を目視で点検します。必要があれば、RFE 表面に金属光沢が現れるまで手順を繰り返します。
5. 研磨ディスクを脱塩水で洗浄します。
6. 研磨ディスクをプラスチックの袋に入れて保管します。

図 15-17: 研磨ディスク（左）に数滴滴下し、電極（右）を研磨する



15.4.3.2 ISAAC 溶液によるコーティング



警告: ISAAC 溶液は腐食性のため、必要な対策（手袋、白衣、メガネ）を行ってください。

1. 研磨後、ISAAC REF を出荷時に同梱されている ISAAC 溶液 (700001949) でコーティングします。
2. 20 分間コーティングを塗布します。
3. 蒸留水で溶液を洗い流します。ISAAC 電極表面は、茶色/赤みかかったマット仕上げ（AgCl 層）を示す必要があります。

図 15-18: 左側:ISAAC 溶液。右側:新たに研磨した参照電極に ISAAC 溶液を塗布した ISAAC インレットブロック



15.4.4 Ag/AgCl 塩橋

Ag/AgCl 参照電極の適切な機能は、3 つの側面により決定されます。

塩化物濃度は厳密に定められたレベルを保つ必要があります。これは一定温度で飽和塩化物塩溶液を使用することで最高に保証されます。

- 塩橋と移動相との適切な電氣的接触を可能にする必要があります。フリットからの漏れが大きいほど、伝導性が高くなります。
- 塩橋の内部または近くの気泡は、3 電極構成の不安定につながります。その極端な圧縮性のため、導電率の変化と REF のイオン平衡が発生します。これによりノイズが大きく増加します。
- 特に指定がないかぎり、REF には工場で KCl が充填されています。移動相に過塩素酸 (NaCl を使用) または高い割合の有機モディファイア (LiCl を使用) が含まれている場合には、その他の塩化物塩を使用してください。

15.4.4.1 飽和と気泡

REF 内の塩橋を長時間使用すると、飽和状態でなくなり、電気化学検出の再現性が悪くなるがよくあります。REF の電位は、塩化物濃度によって決定されます。塩橋が飽和しておらず、KCl 濃度が変化した場合：

- システム内のノイズが、ゆっくり継続的に増加します。
- バックグラウンド電流が増加します。
- 動きやポンプノイズに対する感度が高くなります。
- 気泡が塩橋内または塩橋と移動相を分離する綿栓に閉じ込められていると、フローセルは流量の変動や振動に非常に敏感になります。これは閉じ込められた空気の圧縮率が高いためです。

REF を定期的に点検してください。塩化物塩の結晶が見られないか、気泡がある場合は、REF のメンテナンスが必要です。

15.4.4.2 材料

- 過飽和の完全に脱気された KCl 溶液 (700013253)
- SB Ref ツール (700013145) - SenCell 出荷キットには含まれません (別売)。
- 普通の脱脂綿

15.4.4.3 手順

手順に従って、塩橋レファレンスのメンテナンスを実施します。

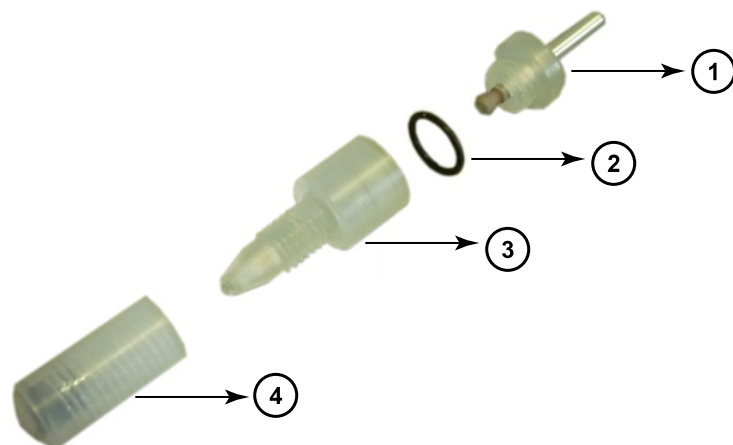
注: 溶媒を使用するときは、適切な目および皮膚保護具を使用してください。

塩橋レファレンスのメンテナンス：

1. コントローラーのセルをオフにします。
2. HPLC ポンプを停止します。

3. コントローラーからセルの接続を外します。
4. インレットブロックから REF を取り外します。
5. 黒色のフィッティングを緩めて、REF を分解します。
6. Oリングに摩耗がないか（特に脱脂綿フリット）を点検し、必要に応じて交換します。

図 15-19: 参照電極の分解図



- ① Ag/AgCl 電極 + フィッティング
- ② Oリング
- ③ 塩橋本体
- ④ 保管と輸送用の REF キャップ

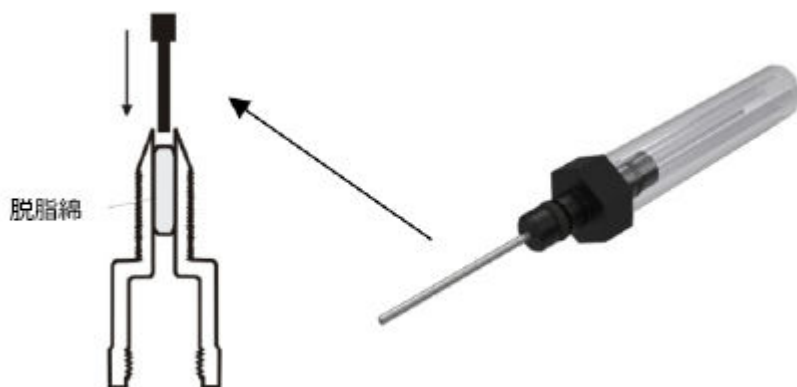
7. 塩橋から残っている KCl を除去します。
8. すべての部品を脱塩水で洗浄します。
9. 塩橋のフリットにより、バッファーとの電氣的接触が行えます。フリットが変色または乾燥している場合は、新品との交換が必要です。その場合は「脱脂綿フリットのメンテナンス」のステップ 1 に進み、それ以外の場合はステップ 7 に進みます。

15.4.4.4 脱脂綿フリットのメンテナンス

注: 溶媒を使用するときは、適切な目および皮膚保護具を使用してください。

SB Ref 交換ツール (700013145) を使用して、外側からフリットを押し出します。

図 15-20: SB Ref 交換ツールで脱脂綿フリットを押し出す



脱脂綿フリットのメンテナンス手順に従います。

1. 塩橋を水道水で、その後は脱塩水でよく洗います。
2. 小さな脱脂綿を KCl で飽和させ、脱脂綿の中に空気が入らないようにします。
3. 塩橋を REF キャップで栓をして、塩橋を約 50% まで充填します。
4. ドリルを使用して、KCl 溶液を通して塩橋のチャンネルに上からウールを詰めます。電気伝導性が必須なため、しっかりと圧縮してください。ただし、詰め込みすぎないようにしてください。
5. キャップを外します。
6. 塩橋を完全に満たし、飽和溶液からいくつかの KCl 結晶を取り出して追加し、飽和時間を延長します。
7. O リングを塩橋 REF 本体の溝に配置し、Ag/AgCl 電極を 45° の角度でゆっくりとチャンバーに挿入します。気泡が発生しないようにしてください。
8. 塩橋の端に小さな液滴が現れるまでフィッティングを締め付けます。ただし、締め付けすぎないようにしてください。
9. 取り付けられた REF を脱塩水でよく洗い流し、ティッシュで拭いて乾かします。脱脂綿フリットは浸漬したままにしてください。
10. REF に閉じ込められた気泡がないことを目視で点検し、存在する場合には除去します（手順 7 に戻るか、必要ならば手順 1 に戻ります）。

注: 使用しないときは、乾燥を防ぐために飽和 KCl 溶液に脱脂綿フリットを浸漬した状態で、REF を保管してください。

15.4.5 作用電極

電極表面が電気化学的に変化している場合は、作用電極ブロックを洗浄する必要があります。これは酸化（還元）反応生成物による汚れが原因で発生することがあります。過度に高い電流も、電極表面を変化させることがあります。これらは長期間の使用後に感度が大きく低下することからも明らかです。一般的には、作用電極表面の金属光沢がなくなり、エタノールやアセトンで湿らせたティッシュで拭いても元に戻らない場合は、研磨するしかありません。

15.4.5.1 フローセル性能の低下



警告: 溶媒を使用するときは、適切な目および皮膚保護具を使用してください。

フローセル性能の低下に対処するために、いくつかの対策を実行できます。不必要な研磨は避けます。前の手順が成功しなかった場合にのみ、次の手順を実行してください。

フローセル性能の低下への対処手順 :

1. ガラス状炭素 WE の電気化学的洗浄 : パルスモードでは、電位を +1 と -1 V の間で 10 分間ジャンプさせます。設定 : $t_1 = 1000 \text{ ms}$, $t_2 = 1000 \text{ ms}$, $t_3 = 0 \text{ ms}$, $E_1 = +1\text{V}$, $E_2 = -1\text{V}$ 。
2. エタノールまたはアセトンを湿らせたティッシュで電極表面を拭きます。
3. 電極表面を研磨します。

15.4.5.2 研磨



注意: 位置 0 に設定する際には、SenCell が分解されていることを確認してください。そうでないと、WE 電極表面が損傷することがあります。

SenCell を分解します。調整キー (700013143) を使用し、反時計回りに回して、WE ブロックを位置 0 (研磨位置) に設定します。

図 15-21: 動作容量が位置 0 に設定された SenCell WE ブロック



SenCell を研磨するには :

1. 使用前に、ダイヤモンドスラリー (700001955) をよく振ってください。

2. ダイヤモンドスラリーを滴下する前に、研磨ディスクを脱塩水ですすぎます。
3. 湿らせた研磨ディスクの上に少量のスラリー（数滴で十分）を滴下し、約 1 分間電極を 8 の字に研磨します。軽く圧力を掛けます。
4. エタノールを湿らせたティッシュで電極を洗浄し、表面を目視で点検します。必要があれば、手順を繰り返します。
5. 検出器のセルを再度組み立てます。
6. 研磨ディスクを脱塩水で洗浄します。
7. 研磨ディスクをプラスチックの袋に入れて保管します。

15.5 仕様

表 15-5: SenCell の仕様

仕様	説明
セルの種類	3 電極、ウォールジェットフローセル
セルの動作容量 (2 mm Ø WE に基づく)	0 ~ 300 nL (無段階調節可能)
合計セル容量	約 0.5 mL
作用電極の直径	2 mm
作用電極 (WE)	ガラス状炭素
参照電極	SB (塩橋 Ag/AgCl)、ISAAC (in situ Ag/AgCl)、HyREF (Pd/H ₂)
補助電極	ステンレススチール L316
接液面の材料	PCTFE、ガラス状炭素、ステンレススチール L316、PEEK、シリコン、REF 材料 (パラジウムまたは Ag と AgCl)
最大圧力	5 bar (73 psi)
流路系の接続	外径 1/16 インチ PEEK チューブ、10-32 PCTFE 手締め接続
電気接続	3465 検出器で使用するセルケーブル

15.6 部品リスト

表 15-6: SenCell 部品

品番	説明
700013136	SenCell Oリングシリコン、4 個
700013137	SenCell 塩橋 REF Oリングシリコン、4 個
700013138	SenCell インレットブロック Oリング FKM、1 個
700013139	SenCell 塩橋 REF
700013141	SenCell 塩橋 REF 本体
700013142	SenCell 塩橋 REF キャップ
700013143	動作容量調整用 SenCell キー
700013144	SenCell 閉鎖リング
700013052	SenCell 2 mm GC 塩橋
700013070	SenCell 2 mm GC ISAAC
700013055	SenCell 2 mm GC HyREF
700013130	SenCell WE ブロック 2 mm GC WE
700013133	SenCell インレットブロック塩橋 REF (塩橋 REF なし)
700013134	SenCell インレットブロック ISAAC
700013135	SenCell インレットブロック HyREF
700001954	WE 用研磨ディスク
700002069	REF 用研磨ディスク
700013145	塩橋 REF 交換ツール
700001955	10 mL ダイヤモンドスラリー 1 μ m
700013253	AgCl 飽和 30 mL KCl 溶液
700001949	ISAAC 溶液 10 mL
700013151	手締めフィッティング PCTFE 10-32、4 個

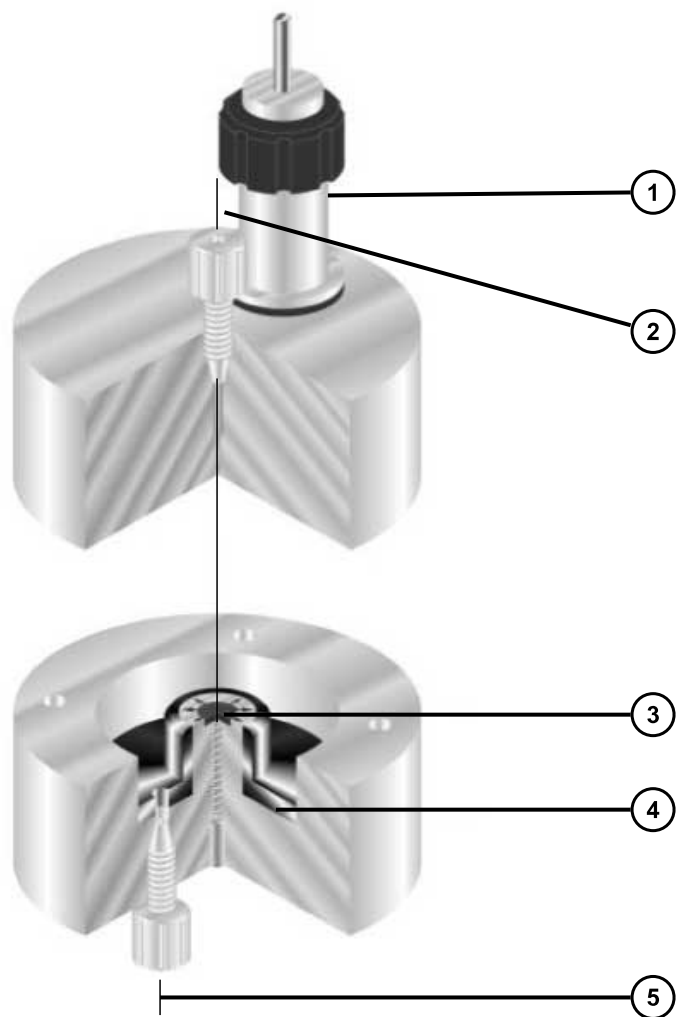
16 VT-03 フローセル

16.1 FlexCell

16.1.1 はじめに

VT-03 フローセルでは、ガラス状炭素、プラチナ、金、銀、または銅の作用電極が利用できます。スパーサーセット（25、50、120 μm ）を組み合わせることで、さまざまな検出容量（最低 5 nL）が達成できます。標準として塩橋 Ag/AgCl 参照電極を推奨します。特別な用途のために、HyREF 参照電極が用意されています。3 番目の参照電極は In-situ Ag/AgCl (ISAAC) です。

図 16-1: VT-03 電気化学フローセル



- ① REF
- ② インレット
- ③ WE
- ④ AUX
- ⑤ アウトレット

上部のインレットブロックはガスケット（スペーサー、図示なし）によって作用電極から分離されています。

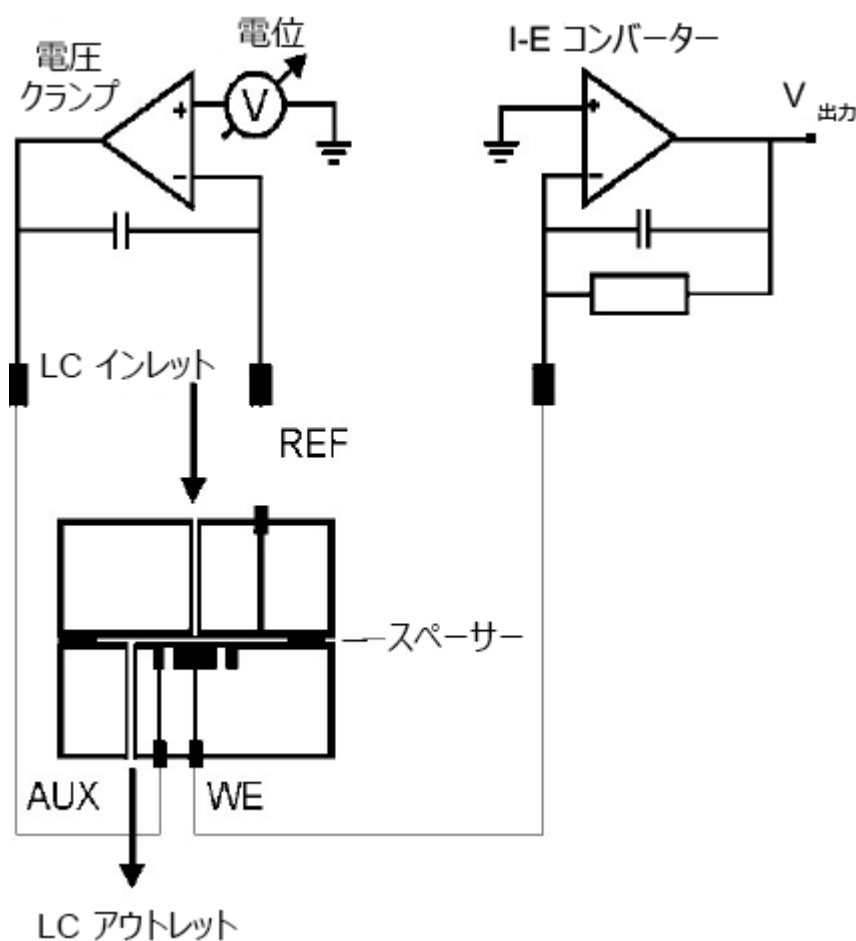
VT-03 電気化学フローセルは標準、マイクロボア、キャピラリー LC-EC での超微量分析用に開発されました。広範なテストにより、閉じ込められた壁面噴流構成で最高の結果が得られることが確認されました。さらに、フローセル内の電極材料の品質と仕上げが EC 検出器性能の決定的な要因であることが判明しました。他社の設

計は通常、使用するにつれて劣化するのに対して、このフローセルは、設計上で性能が向上していきます。このフローセルは安定化までの時間が非常に短いため、起動後 30 分以内の微量分析が可能です。

16.1.2.3 電極構成

VT-03 フローセルでは 3 電極構成が使用されています (図 16-2 : 3 電極構成の電気化学セルの概略 (147 ページ))。作動電位は、作用電極 (WE) と補助電極 (AUX) の間で設定されます。AUX は、電極の分極効果を補正するための電子フィードバック回路である「電圧クランプ」によって、精密に規定された参照電極 (REF) の電位に保たれます。仮想接地が保たれている WE では、電気化学反応が起こります (つまり、WE で電子が移動します)。この結果、特殊なタイプのオペアンプである I/E コンバーターに電流が流れます。

図 16-2: 3 電極構成の電気化学セルの概略



本質的に、酸化/還元反応は 2 つの電極を使用するだけで十分です。しかし、3 電極構成には、2 電極構成と比べて、いくつかの利点があります。

作動電位が AUX と WE にのみ印加された場合 (REF なし)、電極の分極効果により作動電位が継続的に変化し、結果的に動作状態が非常に不安定になります。

作動電位が REF と WE にのみ印加された場合 (AUX なし)、作動電位は非常に適切に規定されたものになります。しかし、REF の電位は、流れる電流が非常に微弱な場合 (ピコアンペア) にのみ適切に規定されるため、ダイナミックレンジが非常に限定されます。

3 電極構成はこの 2 つの電極の良いところを組み合わせています。REF は作動電位を安定させ、AUX は大きな電流を供給できます。結果として、非常に大きなダイナミックレンジを実現しています。

16.1.3 作用電極

電気化学検出では、WE 材料に高い要求が課されています。WE は電気化学的に不活性な材料で作られている必要があります。さらに、電極上のフロープロファイルが不規則になるのを避けるために、表面が非常に適切に規定されている必要があります。最後に、対象の分析種が適した I/E 特性で酸化（または還元）されることが重要です。つまり、低い作動電位で高いシグナルが得られることが必要です。ほとんどのアプリケーションでは、ガラス状炭素が WE 材料に適しています。条件によっては、その他の材料も適しています。

例えば、ヨウ化物の分析では、銀の WE を使用できます。銀の WE では、ヨウ化物で次のような酸化反応が起こります： $\text{Ag} + \text{I}^- \rightarrow \text{AgI} + \text{e}^-$

この反応はすでに非常に低い作動電位 (1 mV) で発生しているため、非常に高い選択性が得られます。このため、サンプルの前処理をほとんど行うことなく、尿中のヨウ化物を同定できます。

表 16-1: さまざまな WE 材料の作動電位限界とアプリケーション分野

WE 材料	電位限界 (V)				主なアプリケーション
	アルカリ性		酸性		
ガラス状炭素	-1.50	+0.60	-0.80	+1.30	カテコールアミン
金	-1.25	+0.75	-0.35	+1.10	炭水化物
プラチナ	-0.90	+0.65	-0.20	+1.30	アルコール、グリコール
銀	-1.20	+0.10	-0.55	+0.40	ハロゲン化物、シアン化物
銅	-	+0.60	-	-	アミノ酸、炭水化物

WE を選択するときのその他の注意事項として、電位が表に記載の限界を超えた場合に発生する移動相成分や WE 材料の酸化/還元があります。高い正の作動電位では、移動相の水が電気分解され、バックグラウンド電流とノイズが大きく増加します。金属電極では、金属酸化物の生成によるバックグラウンド電流の増加が制限要因になります。ガラス状炭素やプラチナは、最高の正の電位限界を持つため、酸化 ECD でしばしば使用されます。負の電位では、水素イオンが水素（気体）に容易に還元されるため、プラチナ電極の使用が制限されます。

16.1.4 検出限界

検出システムの性能を特徴付けるために使用される最も重要なパラメーターの 1 つは、検出限界濃度が導き出されるシグナル対ノイズ比 (S/N 比) です。これにより、使用する検出システムに関係なく、異なる電気化学検出器の間でも、異なる分析法の間でも、客観的な比較が可能です。

表 16-2: ノルエピネフリン分析のための LC-EC 条件

カラム	ODS-2, 3 μm, 100 × 4.6 mm
流量	1.0 mL/分
移動相	50 mM H ₃ PO ₄ , 50 mM クエン酸, 20 mg/L EDTA, 100 mg/L オクタンスルホン酸 (OSA), pH=3.1, KOH 含有, 5% メタノール
サンプル	1.0 μmol/L ノルエピネフリン, 20 μL 注入
温度	30 °C
フローセル	VT-03 フローセル, 50 μm スペーサーを取り付けた 3 mm GC WE を搭載
E セル	800 mV (vs. Ag/AgCl, 飽和 KCl を充填)
I セル	約 3 nA

業界の文献資料に、検出限界を決定するためのいくつかの方法が説明されています。原則として、定義が正確に書かれていれば、どの検出限界を使用しても構いません。

このマニュアルでは、化合物の検出限界濃度 (cLOD) は、ノイズの標準偏差の 3 倍のシグナルが得られる分析種濃度として定義されています。

$$c_{LOD} = \frac{3 \cdot \sigma_{ノイズ}}{シグナル} c_A$$

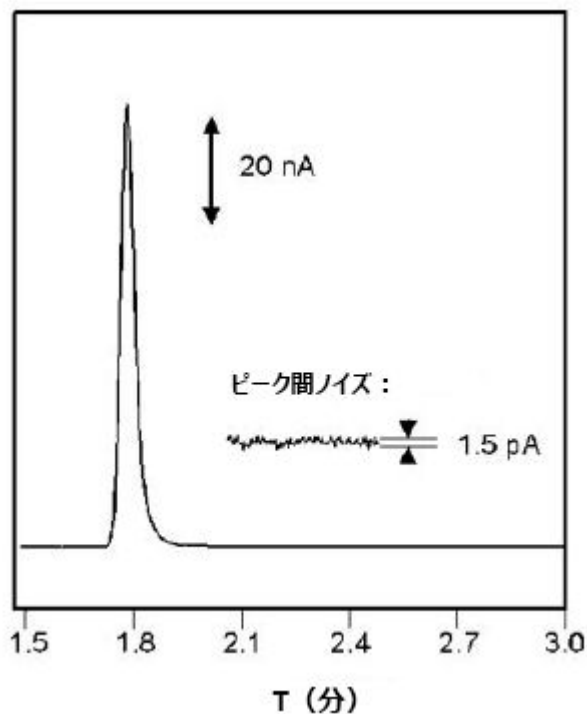
ここで、σ ノイズはピーク間ノイズの 0.2 倍であり、cA は注入した分析種の濃度です。

図 16-3 : VT-03 ガラス状炭素フローセルで測定された、ノルエピネフリンの典型的な S/N 比 (ピーク高さ : 80 nA、ピーク間ノイズ : 1.5 pA) (150 ページ) は、2.74 mm WE の VT-03 ガラス状炭素の典型的な S/N 比を示しています。この例では、σ ノイズの 3 倍に基づいたノルエピネフリンの検出限界濃度は 11 pmol/L です (「ノルエピネフリン分析のための LC-EC 条件」の表を参照)。

検出システムの性能を、ピーク高さだけで表現しても意味がありません。システムは簡単に変更できるため、より大きなピーク高さを得られます。しかし、ノイズも同様に増える場合には、レコーダーを高感度に切り替える場合と同じ効果です。ピークは高く見えますが、S/N 比は同じです。

注入量に言及せずに絶対量 (つまり pmol) で検出限界を表すと、異なるシステム間の比較が難しくなります。

図 16-3: VT-03 ガラス状炭素フローセルで測定された、ノルエピネフリンの典型的な S/N 比 (ピーク高さ : 80 nA、ピーク間ノイズ : 1.5 pA)



注入量は 20 pmol (1.0 $\mu\text{mol/L}$) です。 σ ノイズの 3 倍に基づく検出限界濃度は 11 pmol/L です。

16.1.5 作用電極の直径

WE のサイズは LC-EC の重要な要素であり、シグナルとノイズの両方に影響します。VT-03 フローセルでは、数種類 (0.7、2、3 mm) のガラス状炭素 WE 電極が用意されています。標準 LC システムでは、シグナルとノイズは WE 直径に対して直線的に増加します。つまり S/N 比はほとんど変わりません。マイクロ LC では、WE 直径が増加すると、シグナルよりもノイズが増加します。マイクロ LC では、WE 直径を小さくすると、S/N 比が向上します。

表 16-3: フローセルの推奨

カラム直径 (mm)	推奨フローセル
3 以上	3 mm GC
3 ~ 1	2 mm GC
1 以下	0.7 mm μGC

フローセルは、主に HPLC カラム直径に基づいて選択します。これにより、標準カラム、マイクロボアカラム、キャピラリーカラムの最適な検出限界が保証されます。

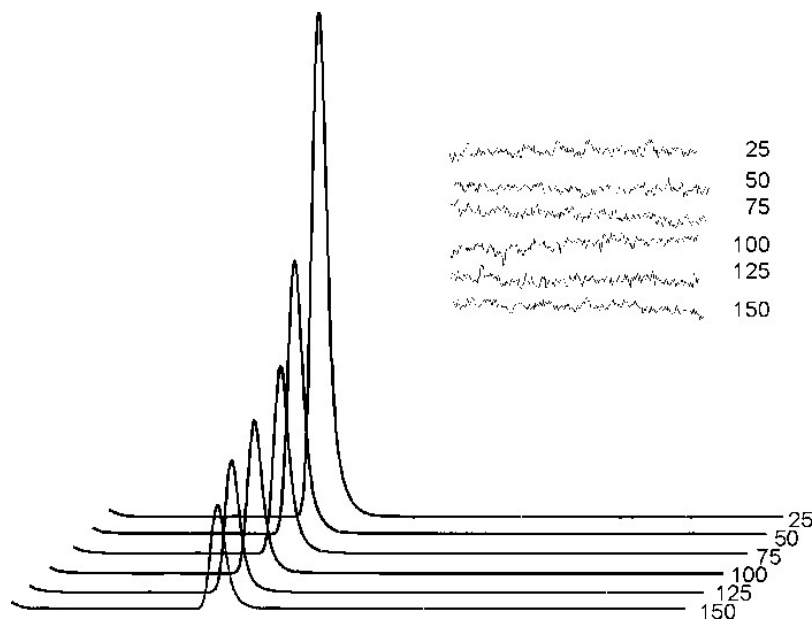
推奨の組み合わせにより、最高の S/N 比が得られます。その他の組み合わせでも、多くのアプリケーションで許容できる感度結果を達成できます。すべての VT-03 フローセルが、個別にテストされ、当社の高い品質および検出感度の基準に適合しています。

16.1.6 スペーサーの厚み

ガスケットの厚みは、セル内の線形流速に影響します。スペーサーが薄いほど、セルの容量が減少し（表 16-4 : フローセルの容量 (152 ページ)）、結果的に線形流速が速くなります。スペーサーが薄くなるほどシグナルは増加し、ノイズはほぼ一定に保たれます（図 16-4 : 1.0 $\mu\text{mol/L}$ ノルエピネフリンの S/N 比 (151 ページ)）。

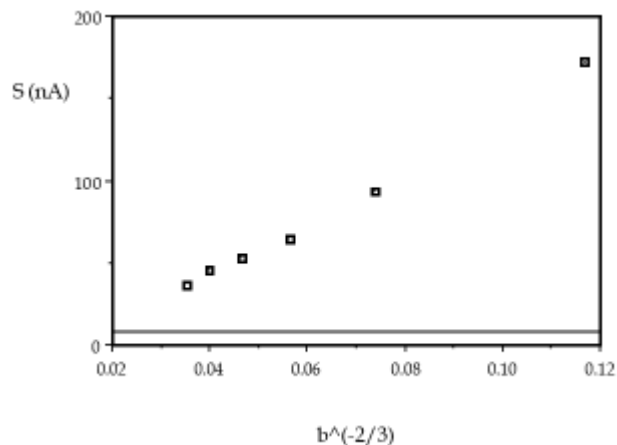
薄層フローセルの層の厚さ（スペーサーの厚み）と測定電流 (S) の関係を $S = k b^{-2/3}$ という報告が複数あります (b はスペーサーの厚み、k は定数)。また、VT-03 フローセルでは、S と $b^{-2/3}$ の間の関係が直線になります（図 16-5 : ピーク高さとスペーサーの厚みの $-2/3$ 乗の関係 (152 ページ)）。

図 16-4: 1.0 $\mu\text{mol/L}$ ノルエピネフリンの S/N 比



さまざまな厚みのスペーサー（ μm 単位）で $1.0 \mu\text{mol/L}$ ノルエピネフリンを測定したときのシグナルとノイズ。その他の条件については、表 16-2：ノルエピネフリン分析のための LC-EC 条件 (149 ページ) を参照してください。

図 16-5: ピーク高さとスペーサーの厚みの $-2/3$ 乗の関係



最終的にフローの障害につながるフローセル上の圧力降下の増加により、スペーサーの厚みを減少させることが制限されます。使用できる最小のスペーサー厚みは $25 \mu\text{m}$ です。これらの小さなスペーサーの適用には注意が必要です。ボルトを締め付けすぎると、フローセルに過剰な圧力がかかり、ノイズが大きく増加することがあります。

表 16-4: フローセルの容量

	WE 直径 (mm)							
	3.00	2.74	2.54	2.00	1.90	1.00	0.75	0.50
スペーサー (μm)	セル容量 (μL)							
25	0.18	0.15	0.13	0.08	0.07	0.020	0.011	0.005
50	0.35	0.29	0.25	0.16	0.14	0.039	0.022	0.010
120	0.85	0.71	0.61	0.38	0.34	0.094	0.053	0.024

16.2 参照電極

VT-03 フローセルは ISAAC (in situ Ag/AgCl) 参照電極、塩橋 Ag/AgCl 参照電極、または HyREF 参照電極で使用できます。

16.2.1 ISAAC 参照電極

ISAAC 参照電極は、塩化物イオンを含む移動相と直接接触しています。塩化物濃度が電位を決定するため、新しい移動相を調製するたびに、同一濃度の塩化物イオンが含まれている必要があります。

次の半反応式での Ag/AgCl 電極（ 1.0 mol/L Cl 溶液中）の標準電極電位は E^0 として定義されています。



参照電極 (REF) の電位は、次の式で表されるように、塩化物濃度に依存します。

$$E_{\text{セル}} = E_{\text{AgCl}}^0 - \frac{RT}{F} \ln [\text{Cl}^-]$$

ここで R は気体定数 (8.314 Jmol⁻¹K⁻¹)、T は絶対温度 (293 K)、F はファラデー定数 (96485 Cmol⁻¹) です。2 mmol/L KCl で ISAAC の電位は 379 mV です。飽和 KCl Ag/AgCl 参照電極と ISAAC の間の電位差 (dE) は 189 mV です。アプリケーションが 800 mV (飽和 KCl の Ag/AgCl に対して) で実行されている場合、ISAAC を使用した電位設定は 611 mV (2 mmol/L KCl 中の Ag/AgCl に対して) である必要があります。

図 16-6: Ag/AgCl REF 電位は、塩化物濃度に依存する

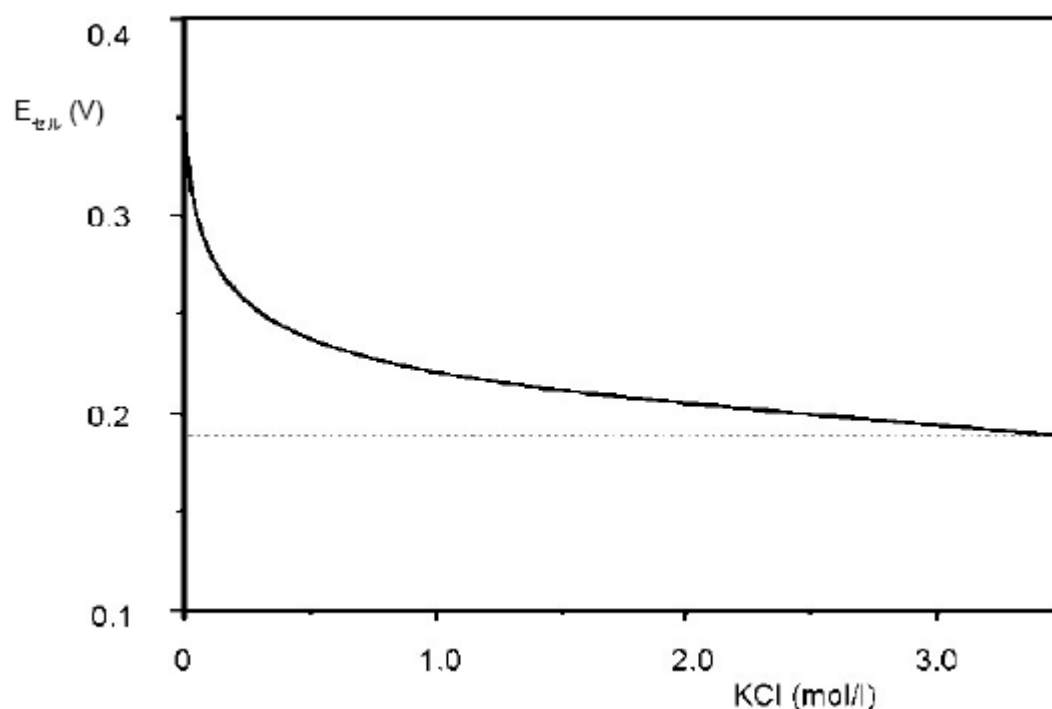


表 16-5: Ag/AgCl 参照電極の電位。dE は飽和 KCl 中の EAg/AgCl との電位差です。

Cl ⁻ (mmol/L)	E _{Ag/AgCl} (mV) ^a	dE (mV) ^a
3500	190	0
2500	199	8
1500	212	21
500	240	49
100	280	90
20	321	130
10	338	148

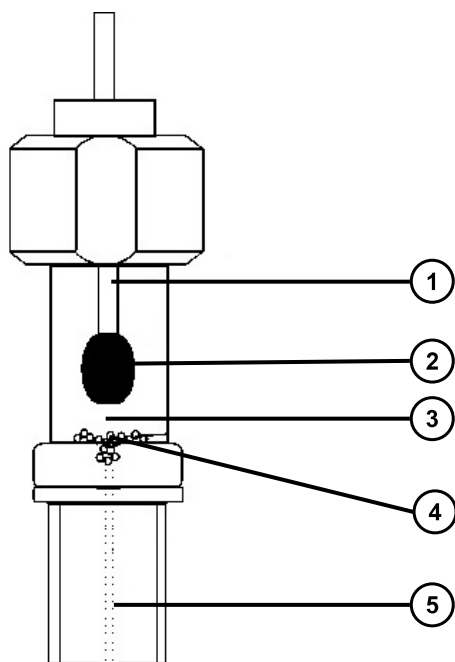
表 16-5: Ag/AgCl 参照電極の電位。dE は飽和 KCl 中の EAg/AgCl との電位差です。(続き)

Cl ⁻ (mmol/L)	E _{Ag/AgCl} (mV) ^a	dE (mV) ^a
8.0	344	154
6.0	351	161
4.0	361	171
2.0	379	189
1.0	396	206
0.5	414	224

a. 最も近い整数に四捨五入

移動相への塩化物の添加には、いくつかの制限があります。例えば、Cl⁻ は酸化され、バックグラウンド電流の原因になるため、ISAAC は高い作動電位（2 mmol/L KCl 中の Ag/AgCl に対して 1.2 V 以上）では推奨されません。イオンクロマトグラフィーでは、Cl⁻ の添加により、クロマトグラフィーに望ましくない変化が生じる可能性があります。銀の作用電極では、移動相に Cl⁻ を添加すると、作用電極に AgCl コーティングが形成され、不活性化されます。pH またはモディファイア濃度が高い場合、ISAAC はあまり適さず、HyREF を推奨します。

図 16-7: Ag/AgCl 参照電極の概略図



- ① Ag
- ② AgCl コーティング
- ③ 飽和 KCl
- ④ KCl 結晶
- ⑤ 脱脂綿

16.2.2 塩橋 Ag/AgCl 参照電極

塩橋のある Ag/AgCl 参照電極は、固体 AgCl でコーティングされた銀ロッドで構成され、KCl 結晶を含む飽和 KCl 溶液に浸漬されています。フローセル内のその他の電極との電氣的接触は、湿らせた脱脂綿フリットから構成される塩橋を介して行われます。湿らせた脱脂綿フリットは導電性があり、KCl のリークを遅らせます。VT-03 フローセルのこの REF は、工場出荷時に KCl が充填されています。特定のアプリケーションでは、別の塩化物塩が好ましいことがあります。過塩素酸を含む移動相では、過塩素酸カリウムが沈殿し脱脂綿フリットを詰まらせるため、塩化ナトリウムが必須です。同様の理由で、モディファイアの割合が高い場合、REF は塩化リチウムを充填する必要があります。

16.2.3 HyREF 参照電極

HyREF は水素参照電極です。電位は移動相の pH によって異なります。HyREF はベースライン安定性と S/N 比に関して標準的な Ag/AgCl REF と同等です。HyREF はさらに扱いやすく、原則的にメンテナンスは必要ありません。塩橋がないため、塩橋 Ag/AgCl タイプのように、気泡が出ることはありません。したがって、REF に飽和 KCl を補充する必要はありません。HyREF は塩橋がなく、不活性であるため、特に高濃度のモディファイア（脂溶性ビタミンの分析など）または高い pH（炭水化物の PAD 分析など）において Ag/AgCl REF の優れた代替品です。

移動相の pH に応じて、作用電極（HyREF 基準）の電位設定は、Ag/AgCl と比較して大きく異なることがあります。I/E 曲線は pH 3.1（カテコールアミンなど）で 200 mV を超えるシフトを見せていますが、pH 12（炭水化物の PAD 分析など）ではシフトは見られません。HyREF を使用する場合には、最初に流体力学（またはスキャン）ボルタモグラムを作成することを推奨します。以下の「測定されたセル電位 (HyREF - Ag/AgCl) および対応する pH」の表では、HyREF の電位がさまざまな pH 値で（飽和 KCl 中の）Ag/AgCl に対して測定されています。

表 16-6: 測定されたセル電位 (HyREF - Ag/AgCl) および対応する pH

pH	$E_{\text{HyREF-Ag/AgCl}}$ (mV)
3.3	232
6.2	130
7.5	90
11.8	0

したがって、Ag/AgCl REF を HyREF に置き換える場合には、pH の影響を考慮する必要があります（「測定されたセル電位 (HyREF - Ag/AgCl) および対応する pH」の表を参照）。pH と電圧の関係は次のように表されます。 $E_{\text{HyREF}} = E_{\text{Ag/AgCl}} - 328 + 29.9 \text{ pH}$

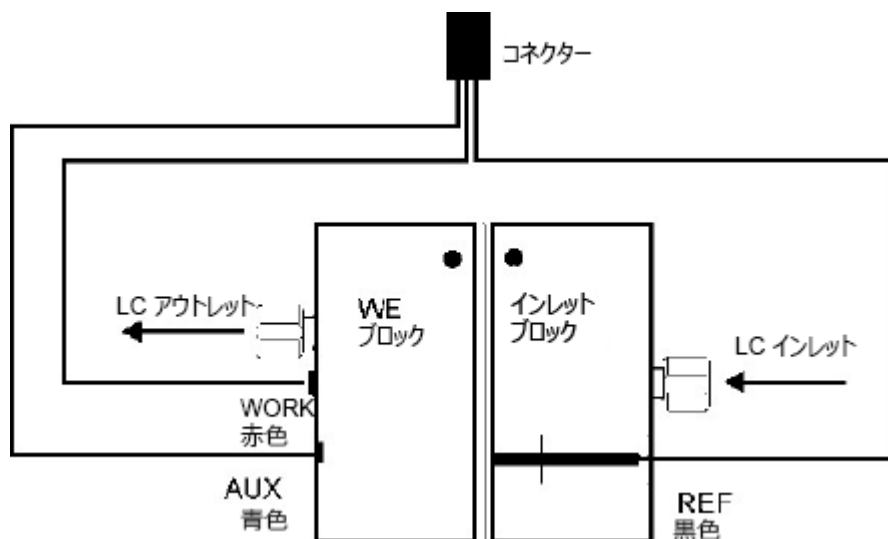
例：pH 3 で 800 mV の作動電位（飽和 KCl 中の Ag/AgCl に対して）は、 $E_{\text{HyREF}} = 800 - 328 + 29.9 \times 3 = 561.7 \text{ mV}$ （HyREF 基準）に変更する必要があります。

16.3 インストール

16.3.1 HyREF または ISAAC を使用した VT-03 フローセル

フローセルは到着時に組み立てられています。ボルトに掛かる力は、13 Ncm に事前設定されています（手締めよりやや強いです）。ボルトを締め付けすぎると S/N 比が著しく低下し、最終的にセル自体が劣化するため、この力に慣れてください。また、両方のブロックの黒い印が一行に並んでいる必要があります。セルの組み立てについての説明は、[マイクロフローセルの組み立て \(161 ページ\)](#) を参照してください。

図 16-8: フローセルの取り付け



WORK、AUX、REF は赤、青、黒のセルケーブルを使用して接続されます。

注: 気泡の発生を防ぐために、LC アウトレットを上側にあるようにしてください。



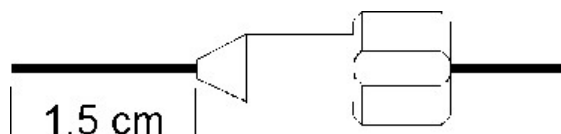
警告: ISAAC 参照電極の場合、移動相に 2 mmol/L の塩化物イオン (KCl または NaCl) が含まれている必要があります。ISAAC を取り付けの前に、添加し、平衡化します。

HyREF または ISAAC を使用したフローセルを取り付けるには :

1. 小口径 PEEK チューブ (内径 0.3 mm) と付属の 1 つの手締めフィッティングを使用して、カラムアウトレットとフローセルインレットを接続します。チューブを手締めフィッティングから約 1.5 cm 突き出し、チューブがフィッティングによって凹まないまたは少しだけ凹むように締めます。



警告: フローセルには、工場出荷時に付属の手締めフィッティングのみ使用してください。その他のフィッティングを使用すると、重大な損傷が生じることがあります。



2. 手締めフィッティングを締めすぎないようにしてください。締め付けが強すぎると、チューブを通るフローパターンに影響し（乱流）、フローセルの性能が大きく低下することがあります。
3. 内径 0.5 mm PEEK チューブをフローセルアウトレットに接続します。フローセルは、工場出荷時に付属の手締めフィッティングのみを使用してください。その他のフィッティングを使用すると、深刻な損傷を引き起こす可能性があります。繰り返しになりますが（上記を参照）、手締めフィッティングを締め付けすぎないようにしてください。
4. HPLC ポンプの電源をオンにします。この取り付け手順では移動相がこぼれる可能性があるため、ティッシュを近くに置いておきます。
5. アウトレット（LC アウトレット）を上にしてフローセルを約 45° の角度に保ちながらフローセルに充填し、アウトレットに空気を強制的に通します。
6. フローセルは REF が下側、アウトレットが上側になるように、コントローラーのクランプに配置します。これで気泡の発生が防げます。
7. [図 16-8 : フローセルの取り付け \(157 ページ\)](#) に示されているように、セルケーブルを接続します。



警告: 以下の場合は、フローセルを絶対にオンにしないでください。

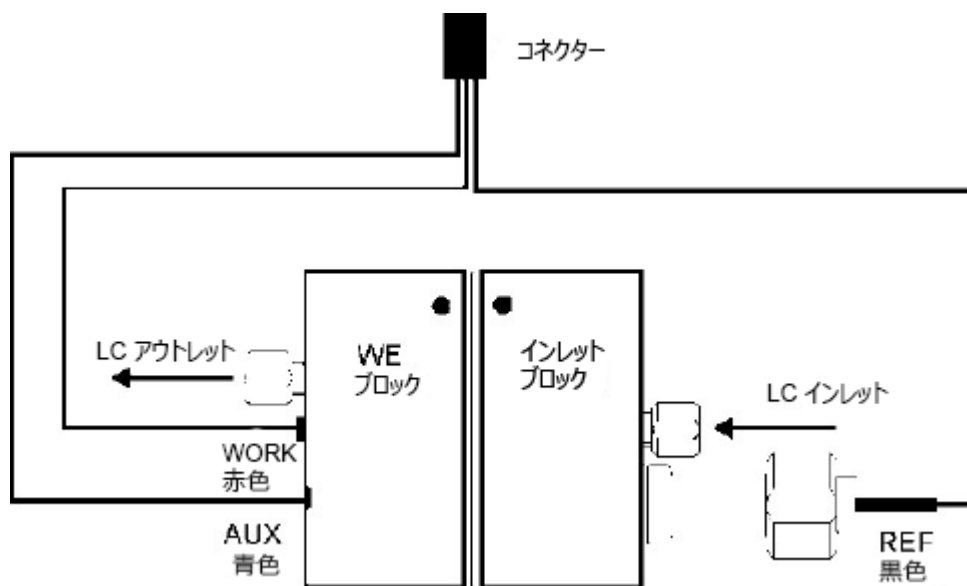
- セルケーブルが正しく接続されていない。
- セルが部分的にしか（全部ではない）バッファー/電解質で満たされていない。
- フローセルの外側（特に補助電極と作用電極の接続の間の部分）が濡れている。これは作用電極またはエレクトロニクスに重大な損傷を与える可能性があります。

フローセルだけでなく、HPLC カラムもコントローラーに組み込むと、最大の安定性が達成されます。コントローラーには内蔵されたファラデーケージと正確なサーモスタット付きオープンコンパートメントがあり、安定した動作条件が確保されます。このように制御された環境内にフローセルとカラムを取り付けることは、高品質 LC-EC 微量分析の最小要件です。

16.3.2 塩橋 REF を使用した VT-03 フローセル

フローセルは到着時に組み立てられています。ボルトに掛かる力は、13 Ncm に事前設定されています（手締めよりやや強いです）。ボルトを締め付けすぎると S/N 比が著しく低下し、最終的にセル自体が劣化するため、この力に慣れてください。また、両方のブロックの黒い印が一行に並んでいる必要があります。セルの組み立てについての説明は、[マイクロフローセルの組み立て \(161 ページ\)](#) を参照してください。

図 16-9: フローセルの取り付け



WORK、AUX、REF は赤、青、黒のセルケーブルを使用して接続されます。

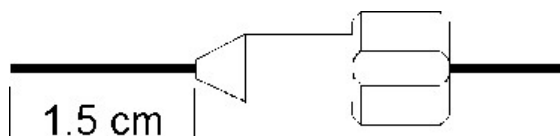
注: 気泡の閉じ込めを防ぐために、LC アウトレットは上側にあります。



警告: 溶媒を使用するときは、適切な目および皮膚保護具を使用してください。

塩橋 REF を使用したフローセルを取り付けるには :

1. REF の気泡と KCl の飽和を調べます。いくつかの KCl の結晶が見える必要があります。結晶が見えない場合、または気泡が閉じ込められている場合は、REF のメンテナンスを行う必要があります。REF の乾燥を防ぐために、到着時はキャップで密封されています。キャップを取り外します。
2. REF の黒色のスイベルを締め付けます。脱脂綿フリットに小さな液滴が出現するはずですが、この液滴は、REF と移動相の適切な接触を確保しているので、除去しないでください。
3. HPLC ポンプの電源をオンにします。この取り付け手順の間、移動相が溢れることがあるため、ティッシュを用意しておきます。小口径 PEEK チューブ (内径 0.3 mm) と付属の 1 つの手締めフィッティングを使用して、カラムアウトレットとフローセルインレットを接続します。フローセルには、工場出荷時に付属の手締めフィッティングのみ使用してください。その他のフィッティングを使用すると、重大な損傷が生じることがあります。チューブを手締めフィッティングから約 1.5 cm 突き出し、慎重に締め付けます。



注: 締め付けが強すぎると、チューブを通る流れに影響し (乱流)、フローセルの性能が低下します。

4. 内径 0.5 mm PEEK チューブをフローセルアウトレットに接続します。フローセルには、工場出荷時に付属の手締めフィッティングのみ使用してください。その他のフィッティングを使用すると、重大な損傷が生じることがあります。繰り返しになりますが、手締めフィッティングを締め付けすぎないようにしてください。

- REF フィッティングを上にしてフローセルを 45° の角度を保ちながら、フローセルに充填します。充填にはアウトレットを指で塞ぎ、REF フィッティングから空気が抜けるようにして行うのが最適です。気泡が発生していないか、フィッティングのネジ山を注意して確認してください。
- REF フィッティングが完全に移動相で充填されたら、アウトレットをゆっくりと開放しながら REF を取り付けます。気泡が含まれていないことを確認します。
- フローセルは REF が下側、アウトレットが上側になるように、コントローラーのクランプに配置します。これで気泡の発生が防げます。
- [図 16-9 : フローセルの取り付け \(159 ページ\)](#) に示されているように、セルケーブルを接続します。

フローセルだけでなく、HPLC カラムもコントローラーに組み込むと、最大の安定性が達成されます。コントローラーには内蔵されたファラデーケージと正確なサーモスタット付きオープンコンパートメントがあり、安定した動作条件が確保されます。このように制御された環境内にフローセルとカラムを取り付けることは、高品質 LC-EC 微量分析の最小要件です。

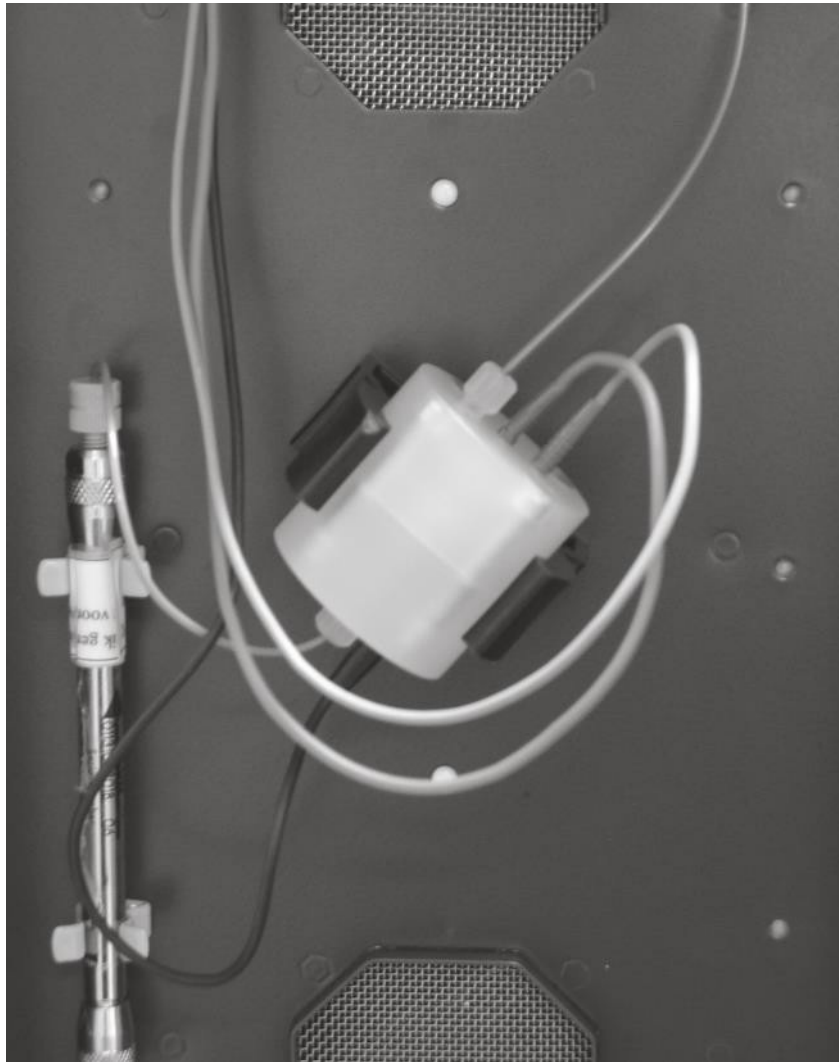


警告: 以下の場合、フローセルを絶対にオンにしないでください。

- セルケーブルが正しく接続されていない。
- セルが部分的にしか（全部ではない）バッファー/電解質で満たされていない。
- フローセルの外側（特に補助電極と作用電極の接続の間の部分）が濡れている。これは作用電極またはエレクトロニクスに重大な損傷を与える可能性があります。

使用しないときは、乾燥を防ぐために飽和 KCl 溶液に脱脂綿フリットを浸漬した状態で、REF を保管してください。

図 16-10: フローセルは必ずアウトレットを上に取り付ける



16.3.3 VT-03 マイクロフローセル

このマイクロフローセルは到着時に組み立てられています。ボルトに掛かる力は、13 Ncm（「手締めよりやや強い」）に事前設定されています。ボルトを締め付けすぎると S/N 比が著しく低下し、最終的にセル自体が劣化するため、この力に慣れてください。また、両方のブロックの黒い印が一行に並んでいる必要があります。

16.3.3.1 マイクロフローセルの組み立て

VT-03 マイクロフローセルには 0.7 mm WE と 25 μm スペースが付属しています。VT-03 マイクロの旧モデルには金属製のセンタリングリングが付属しています。この場合両方のブロック（WE ブロックとインレットブロック）に金属製リングを入れるための縁溝があり、インレットを WE の中心に合わせるために金属製リングに固定されています。

図 16-11: スパース付きの分解された VT-03 マイクロフローセル



注: 2009 年以降に販売された VT-03 マイクロセルには、金属製のセンタリングリングが付属しておらず、WE ブロックとインレットブロックに溝がありません。

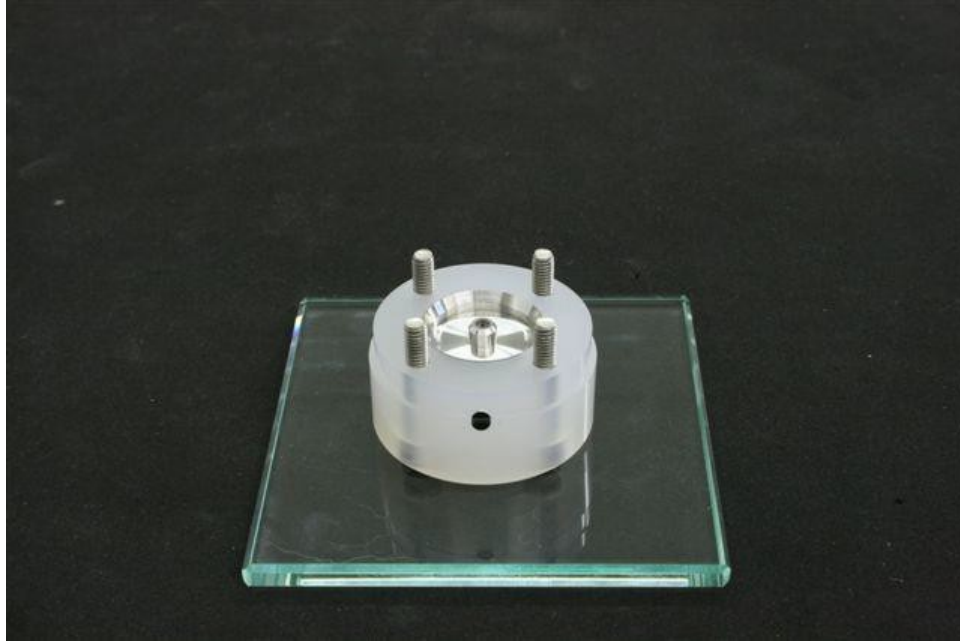
適切な設置と最適な性能を確保するために、以下の手順に従って VT-03 マイクロフローセルを組み立ててください。通常の VT-03 フローセル（2 mm および 3 mm GC）も同様の手順を使用して組み立てることを強く推奨します。

注: 別の方法でセルを取り付けると、スパースとフローセルブロックが損傷する可能性があります。金属製のセンタリングのないセルでは、センタリングリング配置に関連する手順のセクションをスキップしてください。

VT-03 マイクロフローセルの組み立て手順：

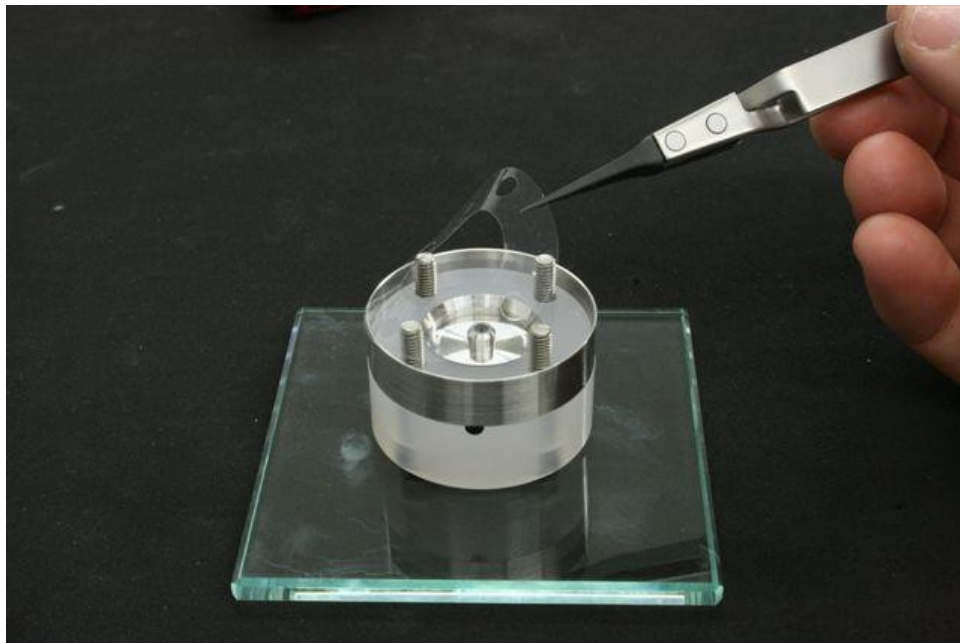
1. WE 面を下にして WE ブロックを水平に保ち、WE ブロックの 4 つの取り付け穴に 4 本のボルトを挿入します。ガラス取り付け板を上置き、ガラス板と WE ブロックを逆さまに裏返し、平らな面の上に置きます。

図 16-12: ガラス取り付け板にボルトを挿入した WE ブロック



2. WE ブロックの上に金属製リングを置きます。金属製リングをブロックに押し込むときは、必ず金属製リングを水平に保ってください。次にピンセットを使用して、WE ブロックの上に 25 μm スペースを静かに載せます。スペースは、ボルト穴の中心にボルトが来るように、WE 表面に平に置いてください。

図 16-13: WE ブロックの上に 25 μm スペースを配置する



3. 次の図に示すように、インレットブロックを WE ブロックの上に載せます。ブロックを配置するときは、ブロックを傾けた状態で、インレットブロックの 2 つのボルト穴の上に、ボルトの端がインレットブロックの表面に触れないように、そっと位置を合わせてください（これによって、インレットブロックの表面を傷つける可能性が減ります）。次に、水平位置でインレットブロックを下向きにひっくり返します。これで、ボルトが取り付け穴に位

置する状態で、インレットブロックが WE ブロックの上に配置されます。ブロックの側面にある黒色の位置マーカーが垂直位置に揃います。

図 16-14: WE ブロックの上部にインレットブロックを配置する

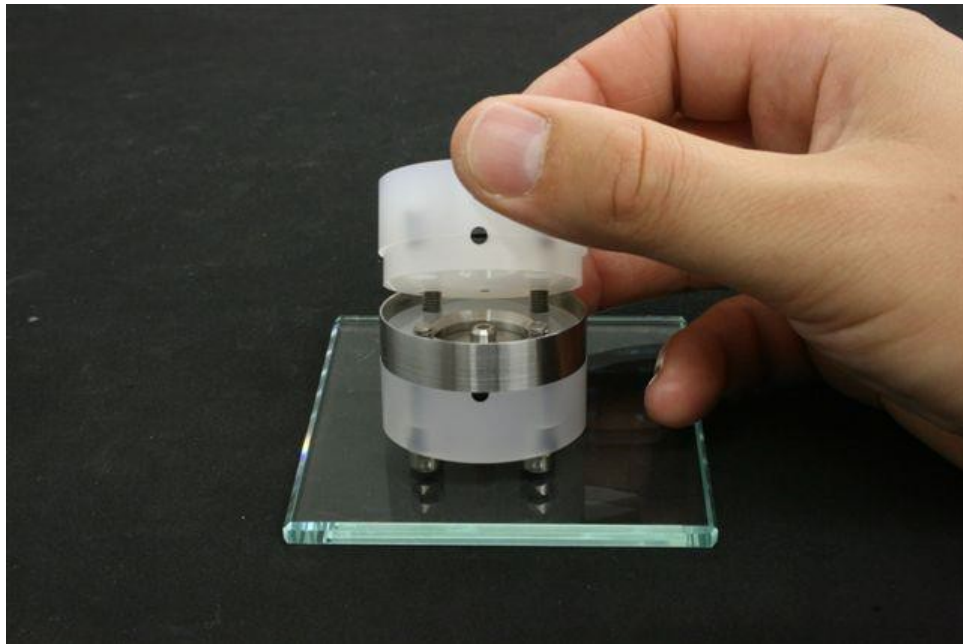
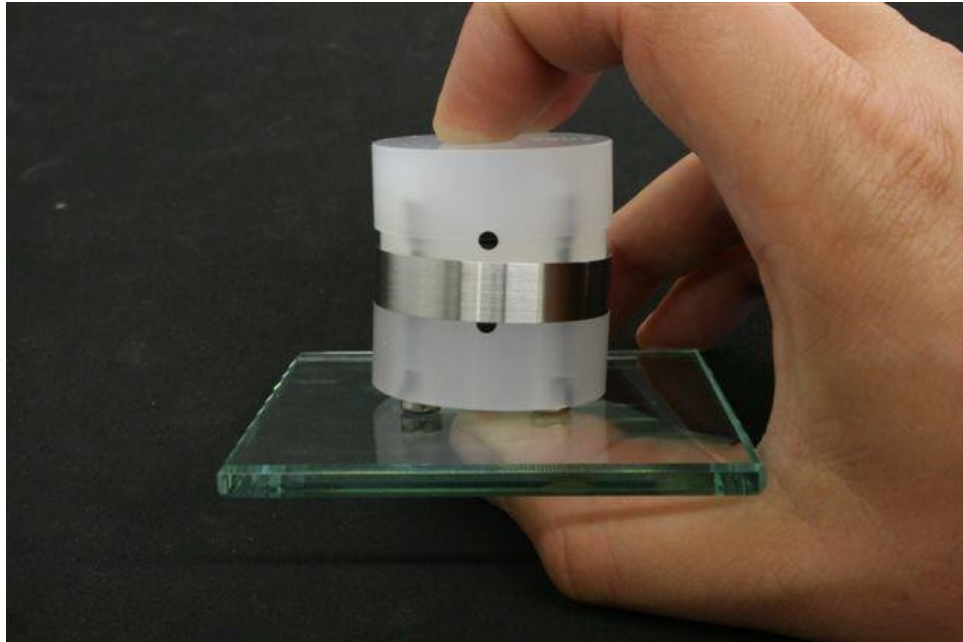


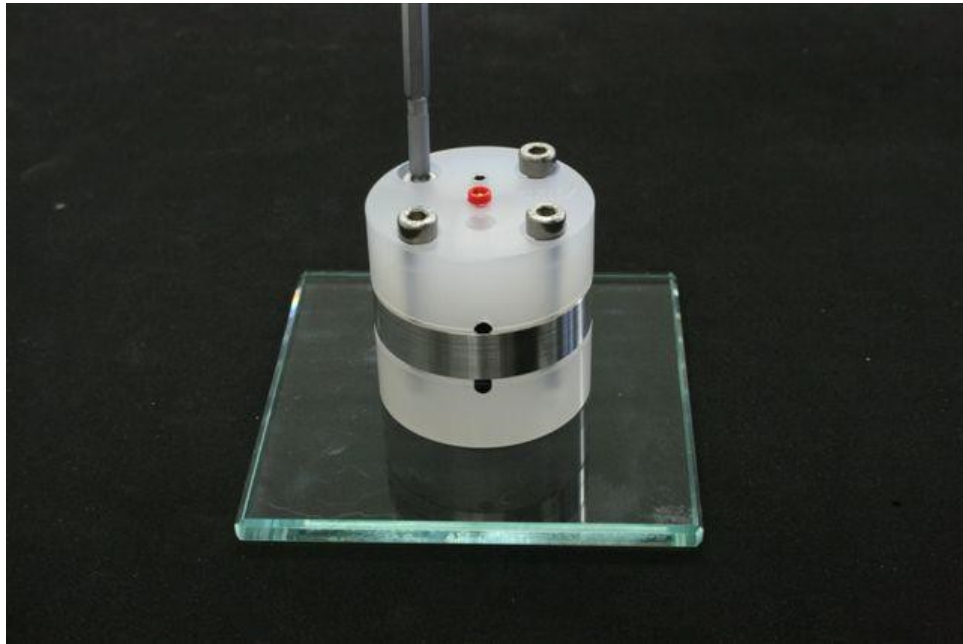
図 16-15: WE 電極の上に配置されたインレットブロック



黒色の位置マーカーが垂直位置に揃っていることを確認します。

- セル全体とガラス取り付け板を一緒に持ち、もう一度上下をひっくり返します。ガラス板を取り、もう一度セルの下に配置します。六角レンチでボルトを対角に交互に締めます（締め付け力は約 13 Ncm）。セルは再び使用できるようになりました。

図 16-16: 2つのセルブロックを六角レンチで固定します (ボルトは対角に交互に締めます)



16.3.3.2 キャピラリー接続

マイクロフローセルには、標準でキャピラリーカラム（内径 1 mm 未満の溶融シリカカラム）と接続するための低デッドボリューム溶融シリカキャピラリー接続が付属しています。

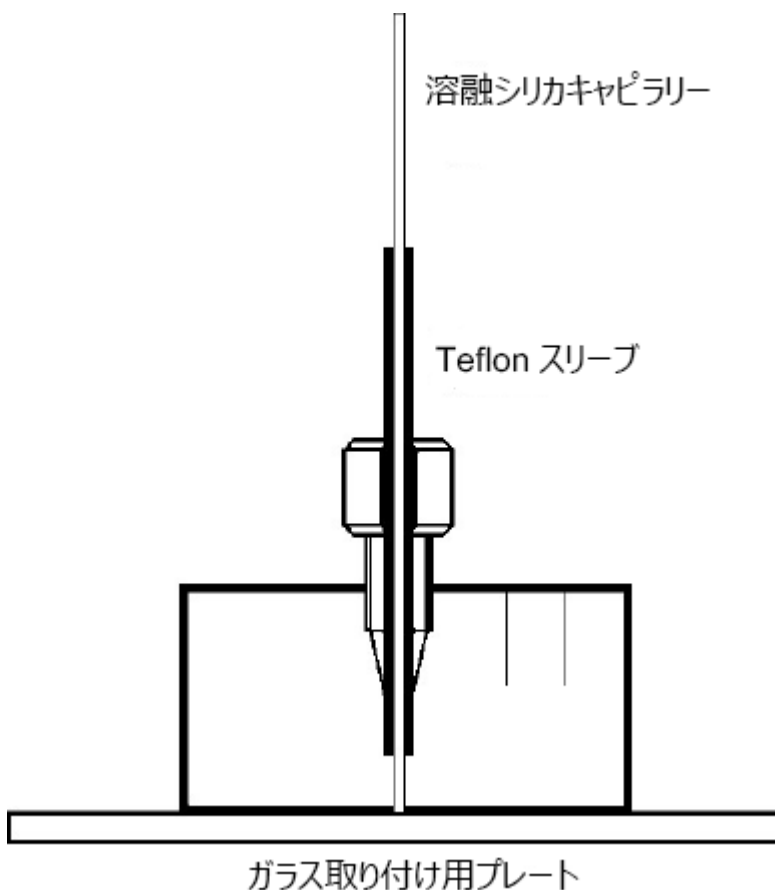
重要: 溶媒を使用するときは、適切な目および皮膚保護具を使用してください。

注: キャピラリー接続がすでに正しく取り付けられている場合には、ステップ 11 に進みます。それ以外の場合は、ステップ 1 から開始します。



警告: カラムを取り外す際には、必ず圧力をゆっくりと解放してください。そうしないとカラムが破損します。低デッドボリュームカップリングをしっかりと締めて、キャピラリーから脱落しないようにします。急激な圧力低減は、カラムの性能とパルスダンパーを破壊します。

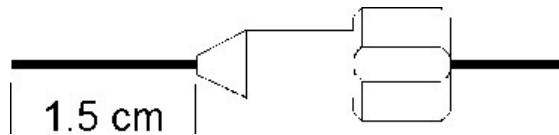
図 16-17: VT-03 マイクロフローセルへの溶融シリカキャピラリーの取り付け



キャピラリーコネクタは 1 mm（またはそれ以上の内径の）カラムには必要ありません。大きなカラムでは、小口径 PEEK チューブ (100 μm ID) を使用し、HyREF または ISAAC を使用した VT-03 フローセル (157 ページ) (ISAAC REF) または 塩橋 REF を使用した VT-03 フローセル (158 ページ) (塩橋 REF) の説明に従って取り付けてください。

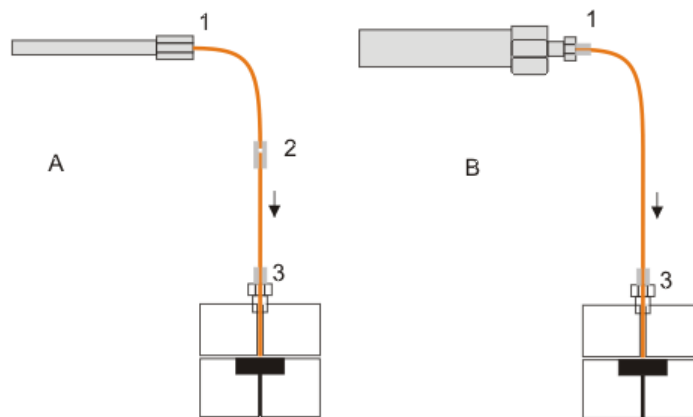
フローセルの損傷を防ぐため、次の手順を実行します。

1. FS キャピラリーをポンプに接続し（カラムをバイパス）、ポンプをオンにしてキャピラリーが開いていることを確認します。液滴が出てくるはずですが、それ以外の場合には、新品の 100 μm FS チューブを取り付けます。付属の FS キャピラリーは両端が切断および研磨されています。
2. キャピラリーが開いている場合には、ポンプをオフにして、圧力がゼロになるまで待ちます。ポンプからキャピラリーを外します。
3. 溶融シリカキャピラリーを、きつくはまる付属の Teflon スリーブに挿入します。
4. 両方を工場出荷時に付属の手締めフィッティングに通して突出させます。フローセルには、工場出荷時に付属の手締めフィッティングのみ使用してください。その他のフィッティングを使用すると、重大な損傷が生じることがあります。



5. この組み合わせを慎重に注入ブロック（[図 16-17 : VT-03 マイクロフローセルへの溶融シリカコネクターの取り付け \(166 ページ\)](#)）に取り付けます。
6. 溶融シリカを注入穴から少しだけ（0.5 mm 未満）突出させます。
7. 工場出荷時のガラス製取り付けプレートから粒子を除去します。
8. シリカキャピラリーが表面と同一平面になるまで、ガラスプレートの上のブロックを慎重に押します。
9. ガラスプレートに対してブロックの上から軽く圧力をかけた状態で、溶融シリカキャピラリーを手締めフィッティングでしっかり固定します。
10. ボルトを交互に締めて（最大 13 Ncm）、2 つのフローセルブロックを取り付けます。

図 16-18: 異なるカラムコネクターとマイクロフローセル



カラムタイプ A にはフェアルはなく、溶融シリカ (1) 端です。カラムタイプ B にはフェアルコネクター (1) があります。

左側 (A) では、キャピラリーコネクター (2) を使用した標準取り付けが示されています。これは溶融シリカカラムに適しています。右側 (B) では、カラムにフェアルとスリーブが接続された状態での取り付けが示されています。

11. 「異なるカラムコネクターとマイクロフローセル」の図で示すように、キャピラリーコネクターのもう一方の端を接続します。スリーブ付きのフェアルを使用する、またはコネクタースリーブを使用してキャピラリーカラムに接続します。漏れが生じた場合には、低デッドボリュームカップラーを手締めフィッティングとスリーブと一緒に使用できます。
12. 使用する参照電極の種類に応じて、[ステップ 3 \(166 ページ\)](#) (ISAAC REF) または [ステップ 1 \(166 ページ\)](#) (塩橋 REF) (ステップ 3 をスキップ) の説明に従って、取り付けを続行します。

注: マイクロフローセルの充填を加速するために、セルを HPLC に直接接続して、カラムをバイパスすることができます。

図 16-19: 低デッドボリュームコネクタ (1) を使用して、200~400 $\mu\text{L}/\text{分}$ で VT-03 マイクロフローセルに充填します。圧力は 200 bar を超えてはなりません。



最初にカラムの説明をお読みください。フローセルは高い流量で充填されます。充填後、カラムを再接続します。気泡が入らないように注意してください。



警告: 以下の場合は、フローセルを絶対にオンにしないでください。

- セルケーブルが正しく接続されていない。
- セルが部分的にしか（全部ではない）バッファ/電解質で満たされていない。
- フローセルの外側（特に補助電極と作用電極の接続の間の部分）が濡れている。これは作用電極またはエレクトロニクスに重大な損傷を与える可能性があります。

16.4 メンテナンス

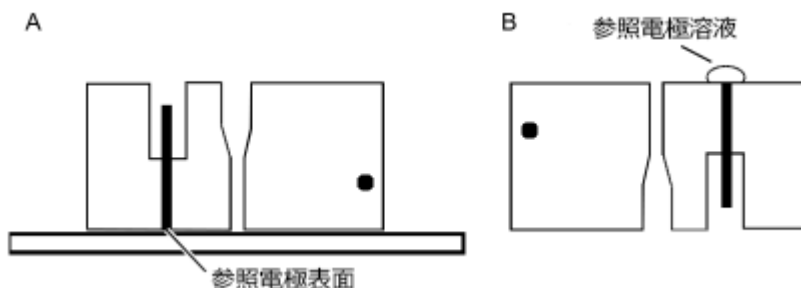
16.4.1 HyREF

HyREF 参照電極は、原則的にメンテナンス不要です。使用しない場合には、フローセルを分解してから、乾燥した状態で保管してください。

16.4.2 ISAAC

ISAAC 参照電極はメンテナンスが必要ですが、通常は 3 か月に 1 回以下です。実際には、これは作用電極をメンテナンスするためにフローセルを開く際に、参照電極もメンテナンスする必要があることを意味しています。

図 16-20: ISAAC 参照電極のメンテナンス、研磨 (A) とコーティング (B)



参照電極のメンテナンスは、金属光沢が見られるまで表面を研磨して行います（ISAAC 参照電極のメンテナンス、研磨 (A)）。研磨後は直ちに、電極表面に参照電極溶液を数滴塗布して電極をコーティングします（ISAAC 参照電極のメンテナンス、研磨 (A)）。20 分後、参照溶液を蒸留水でフラッシュして除去します。

長期間使用しない場合には、フローセルを分解してください。参照電極を含め、フローセルを蒸留水で洗浄し、ティッシュで拭き、乾燥させて保管します。

16.4.2.1 研磨

参照電極の研磨は、工場出荷時の研磨キット（ダイヤモンドスラリーと研磨ディスクが含まれる）を使用して行います。

研磨を開始するには：

1. 使用前に、ダイヤモンドスラリーをよく振ってください。
2. ダイヤモンドスラリーを滴下する前に、研磨ディスクを脱塩水ですすぎます。
3. 湿らせた研磨ディスクの上にスラリーを数滴滴下し、約 1 分間電極を 8 の字に研磨します。軽く圧力を掛けます。
4. エタノールを湿らせたティッシュで電極を洗浄し、表面を目視で点検します。必要があれば、RFE 表面に金属光沢が現れるまで手順を繰り返します。
5. 研磨ディスクを脱塩水で洗浄します。
6. 研磨ディスクをプラスチックの袋に入れて保管します。

16.4.3 Ag/AgCl 塩橋

Ag/AgCl 参照電極の適切な機能は、3 つの側面により決定されます。

- 塩化物濃度は厳密に定められたレベルを保つ必要があります。これは一定温度で飽和塩化物塩溶液を使用することで最高に保証されます。
- 塩橋と移動相との適切な電氣的接触を可能にする必要があります。フリットからの漏れが大きいほど、伝導性が高くなります。
- 塩橋の内部または近くの気泡は、3 電極構成の不安定につながります。その極端な圧縮性のため、導電率の変化と REF のイオン平衡が発生します。これによりノイズが大きく増加します。

特に指定がないかぎり、REF には工場で KCl が充填されています。移動相に過塩素酸（NaCl を使用）または高い割合の有機モディファイア（LiCl を使用）が含まれている場合には、その他の塩化物塩を使用してください。

16.4.3.1 飽和と気泡

REF 内の塩橋を長時間使用すると、飽和状態でなくなり、電気化学検出の再現性が悪くなるのがよくあります。REF の電位は、塩化物濃度によって決定されます。塩橋が飽和しておらず、KCl 濃度が変化した場合：

- システム内のノイズが、ゆっくり継続的に増加します。
- バックグラウンド電流が増加します。
- 動きやポンプノイズに対する感度が高くなります。

気泡が塩橋内または塩橋と移動相を分離する綿栓に閉じ込められていると、フローセルは流量の変動や振動に非常に敏感になります。これは閉じ込められた空気の圧縮率が高いためです。REF を定期的に点検してください。塩化物塩の結晶が見られないか、気泡がある場合は、REF のメンテナンスが必要です。

16.4.3.2 材料

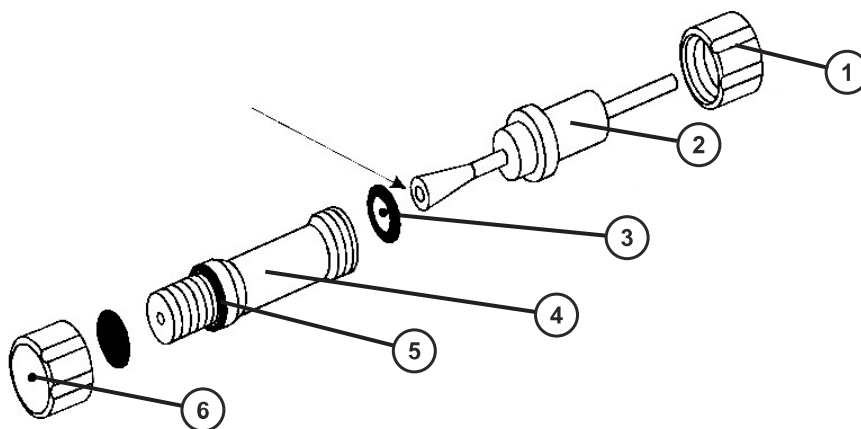
- 過飽和の完全に脱気された KCl 溶液
- 塩橋 REF ツール (700013145) または長さ約 5 cm、直径 1 mm のステンレス製の棒
- 普通の脱脂綿

16.4.3.3 手順

注: 溶媒を使用するときは、適切な目および皮膚保護具を使用してください。

1. コントローラーのセルをオフにします。
2. HPLC ポンプを停止します。
3. コントローラーからセルの接続を外します。
4. インレットブロックから REF を取り外します。
5. 黒色のフィッティングを緩めて、REF を分解します。
6. O リングに摩耗がないか（特に脱脂綿フリット）を点検します。必要に応じて交換します。

図 16-21: 参照電極の分解図



- ① REF 用スイベル
- ② Ag/AgCl 電極 + フィッティング
- ③ Vyton リング (小)
- ④ 塩橋
- ⑤ Vyton リング (大)

⑥ 保管と輸送用の REF キャップ

注: 矢印は、AgCl コーティングされた銀ロッドの先端を示しています。

7. 塩橋から残っている KCl を除去します。
8. すべての部品を脱塩水で洗浄します。
9. Ag/AgCl 電極が先端の銀（[図 16-21 : 参照電極の分解図 \(170 ページ\)](#)にある矢印）に金属光沢が失われている場合は、紙やすりで軽く研磨する必要があります。また、AgCl はこの方法で穏やかに表面を再生できます。
10. 塩橋のフリットにより、バッファーとの電気的接触が行えます。フリットが変色または乾燥している場合は、交換が必要です。その場合は「脱脂綿フリットのメンテナンス」ステップ 1 に進みます。それ以外の場合は、ステップ 7 に進みます。

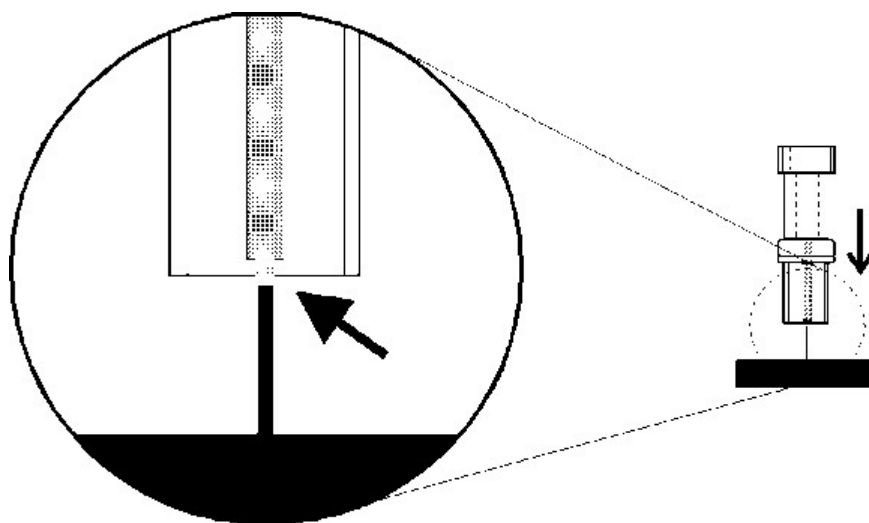
16.4.3.4 脱脂綿フリットのメンテナンス

注: 溶媒を使用するときは、適切な目および皮膚保護具を使用してください。

脱脂綿フリットのメンテナンス方法：

1. 約 1 mm (0.039 インチ) のドリルビットを使用して、フリットを外側から押し出します。フリット狭窄部（最初の矢印）を損傷しないように注意してください。

図 16-22: 脱脂綿フリットを押し出す



2. 塩橋を水道水で、その後は脱塩水でよく洗います。
3. 小さな脱脂綿を KCl で飽和させ、脱脂綿の中に空気が入らないようにします。
4. 塩橋を REF キャップで栓をして、塩橋を約 50% まで充填します。
5. ドリルビットを使用して、KCl 溶液を通して塩橋のチャンネルに上からウールを詰めます。電気伝導性が必須なため、しっかりと圧縮してください。ただし、詰め込みすぎないようにしてください。
6. キャップを外します。
7. 塩橋を完全に満たし、飽和溶液からいくつかの KCl 結晶を取り出して追加し、飽和時間を延長します。

8. 小さな Vyton リングを Ag/AgCl 電極の上に配置し、45° の角度でゆっくりと塩橋に挿入します。気泡を閉じ込めないようにしてください。
9. 塩橋の端に小さな液滴が現れるまで黒いスイベルを締め付けます。ただし、スイベルを締め付けすぎないようにしてください。
10. 取り付けられた REF を脱塩水でよく洗い流し、ティッシュで拭いて乾かします。脱脂綿フリットは浸漬したままにしてください。
11. REF に閉じ込められた気泡がないことを注意して点検し、存在する場合には除去します（手順 7 に戻るか、必要ならば手順 1 に戻ります）。

注: 使用しないときは、乾燥を防ぐために飽和 KCl 溶液に脱脂綿フリットを浸漬した状態で REF を保管してください。

16.4.4 作用電極

電極表面が電気化学的に変化している場合は、作用電極ブロックを洗浄する必要があります。これは酸化（還元）反応生成物による汚れが原因で発生することがあります。過度に高い電流も、電極表面を変化させることがあります。これらは長期間の使用後に感度が大きく低下することからも明らかです。

一般的には、作用電極表面の金属光沢がなくなり、エタノールやアセトンで湿らせたティッシュで拭いても元に戻らない場合は、研磨するしかありません。

16.4.4.1 フローセル性能の低下



警告: 溶媒を使用するときは、適切な目および皮膚保護具を使用してください。

フローセル性能の低下に対処するために、いくつかの対策を実行できます。不必要な研磨は避けます。前の手順が成功しなかった場合にのみ、次の手順を実行してください。

フローセル性能の低下への対処手順：

1. ガラス状炭素 WE の電気化学的洗浄：パルスモードでは、電位を +1 と -1 V の間で 10 分間ジャンプさせます。設定：t1 = 1000 ms、t2 = 1000 ms、t3 = 0 ms、E1 = +1V、E2 = -1V。
2. エタノールまたはアセトンを湿らせたティッシュで電極表面を拭きます。
3. 電極表面を研磨します。

16.4.4.2 研磨

参照電極の研磨は、工場出荷時の研磨キット（ダイヤモンドスラリーと研磨ディスクが含まれる）を使用して行います。

研磨を開始するには：

1. 使用前に、ダイヤモンドスラリーをよく振ってください。
2. ダイヤモンドスラリーを滴下する前に、研磨ディスクを脱塩水ですすぎます。

3. 湿らせた研磨ディスクの上にスラリーを数滴滴下し、約 1 分間電極を 8 の字に研磨します。軽く圧力を掛けます。
4. エタノールを湿らせたティッシュで電極を洗浄し、表面を目視で点検します。必要があれば、RFE 表面に金属光沢が現れるまで手順を繰り返します。
5. 検出器のセルを再度組み立てます。
6. 研磨ディスクを脱塩水で洗浄します。
7. 研磨ディスクをプラスチックの袋に入れて保管します。

A 安全上の注意

Waters 製品には、製品の操作およびメンテナンスに関連する危険を特定するための安全記号が表示されています。これらの記号は製品のマニュアルにも記載されており、危険性やその回避方法が説明されています。この付録には、Waters 製品に適用される安全記号および説明がすべて記載されています。一部の記号と説明は特定の製品に適用されます。また、同じシステム内の他の製品にも適用されることがあります。

A.1 警告記号

警告記号は、デバイスや装置の誤使用に伴う死亡、傷害、または非常に有害な生理的反応の危険性を警告します。Waters 装置またはデバイスの設置、修理、および操作を行うときは、すべての警告に注意してください。Waters は、装置またはデバイスの設置、修理、操作の際に、安全予防措置を順守しなかったことから生じた傷害または物的損害について、一切の責任を負いません。

以下の記号は、Waters の装置またはデバイス、あるいは装置またはデバイスの構成部品を、操作またはメンテナンスする際に発生することがある危険性を警告します。以下の記号のいずれかがマニュアルの説明または手順に表示されている場合、それに付随する説明で該当する危険性を特定し、その回避方法を説明しています。



警告: (一般的な危険性。この記号が装置に示されているときは、該当する使用説明書で安全に関する情報について調べてから装置を使用してください。)



警告: (高温の表面への接触による火傷の危険性。)



警告: (感電する危険性。)



警告: (火災の危険性。)



警告: (ニードルで刺す危険性。)



警告: (手が挟まれて負傷する危険性。)



警告: (装置の動作による事故の危険性。)



警告: (紫外線照射の危険性。)



警告: (腐食性物質に接触する危険性。)



警告: (有毒物質に晒される危険性。)



警告: (レーザー光線照射の危険性。)



警告: (健康に深刻な悪影響を与える可能性がある生物因子に晒される危険性。)



警告: (転倒の危険性。)



警告: (爆発の危険性。)



警告: (高圧ガス放出の危険性。)

A.1.1 特定の警告

A.1.1.1 破裂に関する警告

この警告は、非金属チューブが装着されている Waters の装置およびデバイスに適用されます。



警告: 非金属チューブの破裂による傷害を避けるには、加圧中のこのようなチューブのそばで作業する際に、以下の注意事項に注意してください。

- 防護メガネを着用してください。
- 近くにある火を消してください。
- 応力が加えられているまたは折れ曲がっている、あるいはそのような状態にあったチューブは使用しないでください。
- 非金属性チューブを、テトラヒドロフラン、硝酸、硫酸など、化学的に適合しない化合物にさらさないでください。
- 塩化メチレンやジメチルスルホキシドなどの一部の化合物は、非金属性チューブを膨張させることがあり、その場合、チューブは極めて低い圧力で破裂することに注意してください。

A.1.1.2 生物学的有害物質に関する警告

次の警告は、生物学的有害物質を処理することがある Waters 製装置およびデバイスに適用されます。生物学的有害物質は、人体に悪影響を及ぼす可能性のある生物学的因子を含む物質です。



警告: 血液媒介病原菌、不活性微生物、その他の生物学的物質による感染を防止するため、取り扱うすべての生体液には感染性があると想定してください。

米国国立衛生研究所 (NIH) が発行している Biosafety in Microbiological and Biomedical Laboratories (『微生物学および生物医学試験所のバイオセーフティー』) (BMBL) の最新版には、具体的な予防策が記載されています。



警告: 特に、危険物質を取り扱う場合は、常に優良試験所基準 (GLP) を守ってください。使用する溶媒については、安全データシートを参照してください。さらに、危険物質の適切な使用や取り扱いに関して、所属する組織の安全担当者に相談してください。

A.1.1.3 生物学的および化学的有害物質に関する警告

この警告は、生物学的有害物質、腐食性物質、または有毒物質を解析する可能性がある Waters の装置およびデバイスに適用されます。



警告: 生物学的有害物質、有毒物質、または腐食性物質による人体への汚染を防ぐため、これらの危険物質の取り扱いに伴う危険を理解する必要があります。

このような物質の適切な使用と取り扱いを示すガイドラインは、米国学術研究会議発行の Prudent Practices in the Laboratory: Handling and Management of Chemical Hazards (『試験室での賢明な慣行：化学的有害物質の取り扱いおよび管理』) の最新版を参照してください。

特に有害物質を取り扱う場合は、優良試験所基準 (GLP) に定められている正しい手順に従い、所属する組織の安全担当者にこのような物質を扱う際のプロトコルについて相談してください。

A.2 注意

装置またはデバイスの使用または誤使用により、装置やデバイス、コンポーネントが損傷したりサンプルの完全性が損なわれたりする可能性がある場合に、注意勧告が表示されます。感嘆符記号と関連する説明によって、そのような危険性があることが警告されます。



注意: 装置またはデバイスのケースの損傷を防ぐために、研磨剤や溶剤を使用してクリーニングしないでください。

A.3 「ボトル配置禁止」記号

「ボトル配置禁止」記号は、溶媒のこぼれによる装置損傷の危険を警告するものです。



禁止: こぼれ出した溶媒による装置の損傷を防ぐために、リザーバーボトルを装置またはデバイスの上や前面の棚に直接置かないでください。その代わりに、こぼれた場合には二次的な抑制手段として使用するボトルトレイの中に置いてください。

A.4 必要な保護

防護メガネの使用および保護手袋の着用記号は、身体防護用具の要件を注意喚起するものです。組織の標準操作手順に従って適切な保護具を選択してください。



必要条件: この手順を実行する際は、保護メガネを使用してください。



必要条件: この手順を実行する際は、清浄で耐薬品性のあるパウダーフリーの手袋を着用してください。

A.5 Waters のすべての装置およびデバイスに適用される警告

この装置を操作する際は、標準品質管理手順とこのセクションのガイドラインに従ってください。



Warning: Changes or modifications to this unit not expressly approved by the party responsible for compliance could void the user's authority to operate the equipment.



Avertissement : Toute modification sur cette unité n'ayant pas été expressément approuvée par l'autorité responsable de la conformité à la réglementation peut annuler le droit de l'utilisateur à exploiter l'équipement.



Warnung: Jedwede Änderungen oder Modifikationen an dem Gerät ohne die ausdrückliche Genehmigung der für die ordnungsgemäße Funktionstüchtigkeit verantwortlichen Personen kann zum Entzug der Bedienungsbezugnis des Systems führen.



Avvertenza: qualsiasi modifica o alterazione apportata a questa unità e non espressamente autorizzata dai responsabili per la conformità fa decadere il diritto all'utilizzo dell'apparecchiatura da parte dell'utente.



Advertencia: cualquier cambio o modificación efectuado en esta unidad que no haya sido expresamente aprobado por la parte responsable del cumplimiento puede anular la autorización del usuario para utilizar el equipo.



警告： 未经有关法规认证部门明确允许对本设备进行的改变或改装，可能会使使用者丧失操作该设备的合法性。



警告： 未經有關法規認證部門允許對本設備進行的改變或修改，可能會使使用者喪失操作該設備的權利。



경고: 규정 준수를 책임지는 당사자의 명백한 승인 없이 이 장치를 개조 또는 변경할 경우, 이 장치를 운용할 수 있는 사용자 권한의 효력을 상실할 수 있습니다.



警告: 規制機関から明確な承認を受けずに本装置の変更や改造を行うと、本装置のユーザーとしての承認が無効になる可能性があります。



Warning: Use caution when working with any polymer tubing under pressure:

- Always wear eye protection when near pressurized polymer tubing.
- Extinguish all nearby flames.
- Do not use tubing that has been severely stressed or kinked.
- Do not use nonmetallic tubing with tetrahydrofuran (THF) or concentrated nitric or sulfuric acids.
- Be aware that methylene chloride and dimethyl sulfoxide cause nonmetallic tubing to swell, which greatly reduces the rupture pressure of the tubing.



Avertissement : Manipulez les tubes en polymère sous pression avec précaution:

- Portez systématiquement des lunettes de protection lorsque vous vous trouvez à proximité de tubes en polymère pressurisés.
- Eteignez toute flamme se trouvant à proximité de l'instrument.
- Evitez d'utiliser des tubes sévèrement déformés ou endommagés.
- Evitez d'utiliser des tubes non métalliques avec du tétrahydrofurane (THF) ou de l'acide sulfurique ou nitrique concentré.
- Sachez que le chlorure de méthylène et le diméthylesulfoxyde entraînent le gonflement des tuyaux non métalliques, ce qui réduit considérablement leur pression de rupture.



Warnung: Bei der Arbeit mit Polymerschläuchen unter Druck ist besondere Vorsicht angebracht:

- In der Nähe von unter Druck stehenden Polymerschläuchen stets Schutzbrille tragen.
- Alle offenen Flammen in der Nähe löschen.
- Keine Schläuche verwenden, die stark geknickt oder überbeansprucht sind.
- Nichtmetallische Schläuche nicht für Tetrahydrofuran (THF) oder konzentrierte Salpeter- oder Schwefelsäure verwenden.
- Durch Methylenchlorid und Dimethylsulfoxid können nichtmetallische Schläuche quellen; dadurch wird der Berstdruck des Schlauches erheblich reduziert.



Avvertenza: fare attenzione quando si utilizzano tubi in materiale polimerico sotto pressione:

- Indossare sempre occhiali da lavoro protettivi nei pressi di tubi di polimero pressurizzati.
- Spegnerne tutte le fiamme vive nell'ambiente circostante.
- Non utilizzare tubi eccessivamente logorati o piegati.
- Non utilizzare tubi non metallici con tetraidrofurano (THF) o acido solforico o nitrico concentrati.
- Tenere presente che il cloruro di metilene e il dimetilsolfossido provocano rigonfiamenti nei tubi non metallici, riducendo notevolmente la pressione di rottura dei tubi stessi.



Advertencia: se recomienda precaución cuando se trabaje con tubos de polímero sometidos a presión:

- El usuario deberá protegerse siempre los ojos cuando trabaje cerca de tubos de polímero sometidos a presión.
- Apagar cualquier llama que pudiera haber encendida en las proximidades.
- No se debe trabajar con tubos que se hayan doblado o sometido a altas presiones.
- Es necesario utilizar tubos de metal cuando se trabaje con tetrahidrofurano (THF) o ácidos nítrico o sulfúrico concentrados.
- Hay que tener en cuenta que el cloruro de metileno y el sulfóxido de dimetilo dilatan los tubos no metálicos, lo que reduce la presión de ruptura de los tubos.



警告： 当有压力的情况下使用管线时，小心注意以下几点：

- 当接近有压力的聚合物管线时一定要戴防护眼镜。
- 熄灭附近所有的火焰。
- 不要使用已经被压瘪或严重弯曲的管线。
- 不要在非金属管线中使用四氢呋喃或浓硝酸或浓硫酸。
- 要了解使用二氯甲烷及二甲基亚砷会导致非金属管线膨胀，大大降低管线的耐压能力。



警告： 當在有壓力的情況下使用聚合物管線時，小心注意以下幾點。

- 當接近有壓力的聚合物管線時一定要戴防護眼鏡。
- 熄滅附近所有的火焰。
- 不要使用已經被壓癟或嚴重彎曲管線。
- 不要在非金屬管線中使用四氫呋喃或濃硝酸或濃硫酸。
- 要了解使用二氯甲烷及二甲基亞楓會導致非金屬管線膨脹，大大降低管線的耐壓能力。



경고: 가압 폴리머 튜브로 작업할 경우에는 주의하십시오.

- 가압 폴리머 튜브 근처에서는 항상 보호 안경을 착용하십시오.
- 근처의 화기를 모두 끄십시오.
- 심하게 변형되거나 꼬인 튜브는 사용하지 마십시오.
- 비금속(Nonmetallic) 튜브를 테트라히드로푸란(Tetrahydrofuran: THF) 또는 농축 질산 또는 황산과 함께 사용하지 마십시오.
- 염화 메틸렌(Methylene chloride) 및 디메틸설폭사이드(Dimethyl sulfoxide)는 비금속 튜브를 부풀려 튜브의 파열 압력을 크게 감소시킬 수 있으므로 유의하십시오.



警告: 圧力のかかったポリマーチューブを扱うときは、注意してください。

- 加圧されたポリマーチューブの付近では、必ず保護メガネを着用してください。
- 近くにある火を消してください。
- 著しく変形した、または折れ曲がったチューブは使用しないでください。
- 非金属チューブには、テトラヒドロフラン (THF) や高濃度の硝酸または硫酸などを流さないください。
- 塩化メチレンやジメチルスルホキシドは、非金属チューブの膨張を引き起こす場合があり、その場合、チューブは極めて低い圧力で破裂します。

この警告は、非金属チューブが装備された Waters 装置や、可燃性溶媒を使用する装置に適用されます。



Warning: The user shall be made aware that if the equipment is used in a manner not specified by the manufacturer, the protection provided by the equipment may be impaired.



Avertissement : L'utilisateur doit être informé que si le matériel est utilisé d'une façon non spécifiée par le fabricant, la protection assurée par le matériel risque d'être défectueuses.



Warnung: Der Benutzer wird darauf aufmerksam gemacht, dass bei unsachgemäßer Verwendung des Gerätes die eingebauten Sicherheitseinrichtungen unter Umständen nicht ordnungsgemäß funktionieren.



Avvertenza: si rende noto all'utente che l'eventuale utilizzo dell'apparecchiatura secondo modalità non previste dal produttore può compromettere la protezione offerta dall'apparecchiatura.



Advertencia: el usuario deberá saber que si el equipo se utiliza de forma distinta a la especificada por el fabricante, las medidas de protección del equipo podrían ser insuficientes.



警告: 使用者必須非常清楚如果设备不是按照制造厂商指定的方式使用, 那么该设备所提供的保护将被削弱。



警告: 使用者必須非常清楚如果設備不是按照製造廠商指定的方式使用, 那麼該設備所提供的保護將被削弱。



경고: 제조업체가 명시하지 않은 방식으로 장비를 사용할 경우 장비가 제공하는 보호 수단이 제대로 작동하지 않을 수 있다는 점을 사용자에게 반드시 인식시켜야 합니다.



警告: ユーザーは、製造元により指定されていない方法で機器を使用すると、機器が提供している保証が無効になる可能性があることに注意して下さい。

A.6 ヒューズ交換に関する警告

以下の警告は、ユーザーが交換可能なヒューズを装着した装置およびデバイスに関係します。ヒューズの種類および定格を記載した情報が装置またはデバイスに表示されることがありますが、表示されない場合もあります。

装置またはデバイスに表示されている場合の、ヒューズの種類および定格情報の確認:



Warning: To protect against fire, replace fuses with those of the type and rating printed on panels adjacent to instrument fuse covers.



Avertissement : pour éviter tout risque d'incendie, remplacez toujours les fusibles par d'autres du type et de la puissance indiqués sur le panneau à proximité du couvercle de la boîte à fusible de l'instrument.



Warnung: Zum Schutz gegen Feuer die Sicherungen nur mit Sicherungen ersetzen, deren Typ und Nennwert auf den Tafeln neben den Sicherungsabdeckungen des Geräts gedruckt sind.



Avvertenza: per garantire protezione contro gli incendi, sostituire i fusibili con altri dello stesso tipo aventi le caratteristiche indicate sui pannelli adiacenti alla copertura fusibili dello strumento.



Advertencia: Para evitar incendios, sustituir los fusibles por aquellos del tipo y características impresos en los paneles adyacentes a las cubiertas de los fusibles del instrumento.



警告： 为了避免火灾，应更换与仪器保险丝盖旁边面板上印刷的类型和规格相同的保险丝。



警告： 为了避免火灾，更換保險絲時，請使用與儀器保險絲蓋旁面板上所印刷之相同類型與規格的保險絲。



경고: 화재의 위험을 막으려면 기기 퓨즈 커버에 가까운 패널에 인쇄된 것과 동일한 타입 및 정격의 제품으로 퓨즈를 교체하십시오.



警告: 火災予防のために、ヒューズを交換する場合は、装置ヒューズカバーの隣のパネルに記載されている種類および定格のヒューズをご使用ください。

装置またはデバイスに表示されていない場合の、ヒューズの種類および定格情報の確認：



Warning: To protect against fire, replace fuses with those of the type and rating indicated in the “Replacing fuses” section of the Maintenance Procedures chapter.



Avertissement : pour éviter tout risque d'incendie, remplacez toujours les fusibles par d'autres du type et de la puissance indiqués dans la rubrique "Remplacement des fusibles" du chapitre traitant des procédures de maintenance.



Warnung: Zum Schutz gegen Feuer die Sicherungen nur mit Sicherungen ersetzen, deren Typ und Nennwert im Abschnitt "Sicherungen ersetzen" des Kapitels "Wartungsverfahren" angegeben sind.



Avvertenza: per garantire protezione contro gli incendi, sostituire i fusibili con altri dello stesso tipo aventi le caratteristiche indicate nel paragrafo "Sostituzione dei fusibili" del capitolo "Procedure di manutenzione".



Advertencia: Para evitar incendios, sustituir los fusibles por aquellos del tipo y características indicados en la sección "Sustituir fusibles".



警告： 为了避免火灾，应更换“维护步骤”一章的“更换保险丝”一节中介绍的相同类型和规格的保险丝。



警告： 为了避免火灾，更換保險絲時，應使用「維護步驟」章節中「更換保險絲」所指定之相同類型與規格的保險絲。



경고: 화재의 위험을 막으려면 유지관리 절차 단원의 “퓨즈 교체” 절에 설명된 것과 동일한 타입 및 정격의 제품으로 퓨즈를 교체하십시오.



警告: 火災予防のために、ヒューズを交換する場合は、メンテナンス手順の章の「ヒューズの交換」に記載されている種類および定格のヒューズをご使用ください。

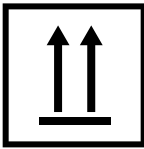
A.7 電気記号




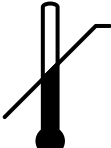
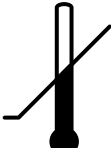
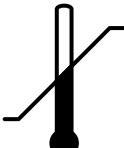
以下の電気記号および関連する説明が、装置のマニュアルや装置前面または背面のパネルに表示されています。

記号	説明
	電源オン
	電源オフ
	待機
	直流
	交流
	交流 (3 相)
	安全接地
	フレームまたはシャーシの端子接続
	ヒューズ
	機能接地
	入力
	出力
	デバイスまたはアセンブリーが静電気放電 (ESD) による損傷を受け易いことを示します

A.8 取り扱い関連の記号

以下の取り扱い関連の記号およびその関連する説明が、装置、デバイス、および構成部品の出荷梱包に添付されたラベルに、表示されることがあります。

記号	説明
	天地無用

記号	説明
	湿気厳禁
	フレモノ注意
	吊り下げ禁止
	温度の上限
	温度の下限
	温度限界